

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年6月7日 (07.06.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/40329 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08F 20/28, 290/12, C08G 18/62, 59/42, C08L 61/28, B05D 7/24, C09D 133/14, 161/28  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 岡崎 明  
(OKAZAKI, Akira) [JP/JP]; 〒739-0651 広島県大竹市  
玖波6-8-2 Hiroshima (JP).

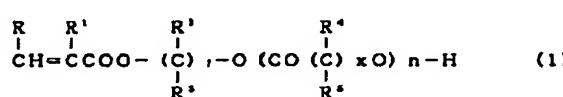
(21) 国際出願番号: PCT/JP00/08482  
(22) 国際出願日: 2000年11月30日 (30.11.2000)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願平11/341331 1999年11月30日 (30.11.1999) JP  
特願平11/341332 1999年11月30日 (30.11.1999) JP  
特願平2000-282199 2000年9月18日 (18.09.2000) JP  
(74) 代理人: 弁理士 三浦良和(MIURA, Yoshikazu); 〒102-0083 東京都千代田区麹町5丁目4番地 クロスサイド麹町 Tokyo (JP).  
(81) 指定国(国内): KR, US.  
(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).  
添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒590-0905 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka (JP).  
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイド」を参照。



(54) Title: LOWLY LACTONE-MODIFIED REACTIVE MONOMER COMPOSITION, ACRYLIC POLYOL RESINS PRODUCED WITH THE SAME, CURABLE RESIN COMPOSITIONS AND COATING COMPOSITIONS

WO 01/40329 A1

(54) 発明の名称: 低ラクトン変性反応性单量体組成物、これを用いたアクリルポリオール樹脂、並びに硬化性樹脂組成物及び塗料組成物



(57) Abstract: A lowly lactone-modified hydroxyalkyl (meth)acrylate composition essentially consisting of monomers represented by general formula (1), which is prepared by ring-opening polymerization of lactone with hydroxyalkyl (meth)acrylate and the content in which of such monomers

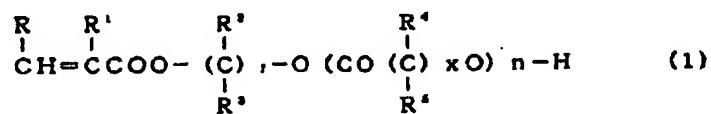
having two or more lactone chain units ( $n \geq 2$ ) is less than 50% (GPC area %); a process for producing the composition; acrylic polyol resins produced with the same; curable resin compositions; and coating compositions.

[統葉有]



## (57) 要約:

本発明は、下式（1）で表されるヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステルにラクトンを開環重合して得られる、ラクトンが2連鎖以上（ $n \geq 2$ ）の単量体の割合が50%（GPC面積%）未満の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物、その製造方法及びそれを用いるアクリルポリオール樹脂並びに硬化性樹脂組成物および塗料組成物に関するものである。



## 明細書

低ラクトン変性反応性単量体組成物、これを用いたアクリルポリオール樹脂、並びに硬化性樹脂組成物及び塗料組成物

## 技術の分野

本発明Ⅰは、2連鎖以上のラクトン連鎖を低減したラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物、その製造法、及び該組成物を用いた、種々のバランスの取れた高品質の工業用仕上剤、例えば塗料や粘着剤、紫外線及び電子硬化コーティング剤、反応性改質剤等となし得るアクリルポリオール樹脂に関する。

また、本発明Ⅱは、該低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物の製造法に関する。

また、本発明Ⅲは、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物を少なくとも重合成分に含んでなるアクリルポリオール樹脂およびメラミン樹脂からなる、耐酸性を向上させた、耐擦傷性と耐酸性のバランスの取れた塗料を製造することができる硬化性樹脂組成物に関する。

また、本発明Ⅳは、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物を重合成分に含むアクリルポリオール樹脂、及びアミノプラスチ樹脂からなる、自動車、家電製品、飲食料用缶の水性塗料、特に缶外面仕上げ用クリヤ塗料に適するメラミン硬化水系塗料組成物に関する。

また、本発明Ⅴは、2連鎖以上のラクトン連鎖を低減したラクトンで変性されたヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸組成物を用いて得られるアクリルポリオール樹脂およびポリイソシアネート化合物を必須成分として含有する、ポットライフが長く、耐擦傷性、耐水性に優れた塗料を製造することができる硬化性樹脂組成物に関する。

また、本発明Ⅵは、上記硬化性樹脂組成物において、アクリルポリオール樹脂

(A) が、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）に、カルボキシル基含有ビニル系モノマーと、これ以外のビニル系モノマーとを反応させて得られる、カルボキシル基及び架橋性官能基を有するビニル系共重合体である低ラクトンで変性されたヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物及びポリイソシアネート化合物必須成分として含有する硬化性樹脂組成物、該硬化性樹脂組成物から得られる架橋粒子又はウレタン-尿素／エチレン系樹脂複合型架橋粒子を必須の被膜形成性成分として含有することから成る塗料に関する。

また、本発明VIIは、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物からなるアクリルポリオール樹脂と、アルコキシシリル基含有アクリル共重合体とからなる熱硬化性樹脂組成物及びそれを主成分とする、建築物の外装、自動車、産業機械、スチール製家具、家電用品、プラスチックスなどの各種塗装、とくに耐久性の要求される塗装に使用されるトップコートクリア一塗料に関する。

また、本発明VIIIは樹脂原料として有用な、カルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステルモノマーの製造方法に関する。

また、本発明IXは、カルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステルモノマーを含んでなるアクリルポリカルボン酸樹脂及びポリエポキシドからなる、自動車用上塗り塗料およびコイルコーティング塗料などに用いられる硬化性樹脂組成物、クリア塗料組成物および塗装方法に関する。

さらにまた、本発明Xは、低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物、その製造方法、及びそれを用いたタックの少ないアクリル樹脂に関する。

これらのモノマー組成物は、他のエチレン性不飽和モノマー単量体と反応させて、種々の慣用の橋かけ剤及びその他の通常用いられる成分の配合により、種々のバランスの取れた高品質の工業用仕上剤、例えば塗料や粘着剤、紫外線及び電子硬化コーティング剤、反応性改質剤等となし得る硬化性オリゴマー及び重合体を製造することができる。

## 背景技術

### I 及び II.

近年、コーティング分野におけるアクリル系塗料の重要性が高まっている。その理由は他のアルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂と比較し耐候性、耐化学薬品性、耐汚染性等において優れた特徴を持つからである。そのため自動車、家庭電器、金属、建材等あらゆる分野にアクリル系コーティングが使用されるに至っている。

アクリル樹脂の中でも水酸基を有するモノマーを共重合させたアクリルポリオールは水酸基と反応し得る架橋剤、例えばポリイソシアネートやメラミン樹脂等を配合した常温硬化あるいは焼付硬化塗料に応用されている。塗膜への密着性、耐ガソリン性を付与する上にも、これら水酸基を有するアクリルモノマーは不可欠である。

このような水酸基を有するモノマーとしては（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル等が従来から用いられている。ここで、（メタ）アクリル酸はアクリル酸又はメタアクリル酸を表す。

しかしながら、これらのモノマーを共重合したアクリルポリオールの水酸基は剛直なアクリル樹脂骨格の主鎖に極めて近い位置に存在するため架橋剤との反応性が充分ではない。

これらの改善目的のために、4-ヒドロキシブチルアクリレートが提案されているが、まだ反応性も充分とは言い難い。

これらの問題を解決する為に、 $\epsilon$ -カプロラクトンを付加反応させたヒドロキシアルキルアクリル酸エステル、あるいはヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルを用い、そのモノマーと共に重合させることによってラクトン変性アクリルポリオールを合成する手段がとられている。

これにより、架橋剤との反応性及び柔軟性に関しては解決するが、従来のラクトン変性（メタ）アクリレートにおいてはラクトンの連鎖分布が広く、かつラク

トン連鎖数（n）が大きくなることにより、硬化反応性や柔軟性が改善する反面、硬度や耐酸性等が低下したりする問題が生じることがある。

例えば、上記ラクトン連鎖が多いε-カプロラクトンを付加反応させたヒドロキシアルキルアクリル酸エステル、あるいはヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルを自動車用トップコート塗料原料として用いる場合、製品の単位重量当たりの水酸基価が低くなる為、水酸基価の調整の為には多量に使用することが必要となり、これにより耐擦傷性以外の光沢や耐酸性等他の要求項目を損なうことがある。

又、ラクトン変性ヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルを多量に仕込むこと無しに、水酸基価を調整する為に、ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルやヒドロキシエチルアクリル酸エステルで調整することがあるが、この場合は可撓性と硬度のバランスの良いn=1のラクトン単一連鎖ヒドロキシアルキル（メタ）アクリルエステルの割合が少なくなる。

### III.

自動車用塗膜においては、塗膜の耐久性、特に酸性雨による雨じみ、及び洗車ブラシや走行中に舞い上がる砂粒によるスリ傷が問題視されている。例えば、車体等の上塗りのクリアーコートはアクリル樹脂／メラミン樹脂よりなっていることが多いが、メラミン樹脂が耐酸性を低下させる原因となっていることが明らかになり、メラミン樹脂を含まない新規な架橋方式の塗料が提案されている（特開昭63-221123号公報、特開昭63-108048号公報）。しかし、これらの塗料はメラミン系熱硬化塗料と比べて価格が高価であり、メラミン系熱硬化塗料との付着性が劣るという問題を有している。

アクリル樹脂の中でも水酸基を有するモノマーを共重合させたアクリルポリオールは水酸基と反応し得る架橋剤、例えばポリイソシアネートやメラミン樹脂等を配合した常温硬化あるいは焼付硬化塗料に応用されている。塗膜への密着性、耐ガソリン性を付与する上にも、これら水酸基を有するアクリルモノマーは不可欠である。

このような水酸基を有するモノマーとしては（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル等が、従来から用いられている。

しかしながら、これらのモノマーを共重合したアクリルポリオールの水酸基は剛直なアクリル樹脂骨格の主鎖に極めて近い位置に存在するため、架橋剤との反応性が充分ではない。

これらの改善目的のために、4-ヒドロキシブチルアクリレートが提案されているが、まだ反応性も充分とは言い難い。

このような問題の解決策として、従来では、耐擦傷性については、例えば $\epsilon$ -カプロラクトンを付加反応させたヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステルと他のビニルモノマーを共重合させることによって得た $\epsilon$ -カプロラクトン変性アクリル樹脂とメラミン硬化剤を用いたクリヤーコートを応用したものが知られており（特開昭64-66274号公報）、また、酸性雨に対しては、例えばアクリル樹脂とメラミン硬化剤にカルボン酸とエポキシの反応を併用したクリヤーコートを応用したものが知られている（特開平4-114069号公報）。

しかしながら、特開昭64-66274号公報の技術ではラクトン変性（メタ）アクリレートにおいてはラクトンの連鎖分布が広く、かつラクトン連鎖数（n）が大きくなることにより、硬化反応性や柔軟性が改善する反面、硬度や耐酸性等が低下したりする前記問題が生じることがある。

一方、特開平4-114069号公報の技術では耐酸性に優れた塗膜は得られるものの、耐擦傷性については不十分であった。また、より高度な耐酸性を得るために、最表面層のクリヤーコートの硬化塗膜のガラス転移温度を高めることが有効な方法であることが知られているが、この場合、塗膜の耐擦傷性のみでなく、耐屈曲性及びリコート時の密着性も低下するなど、好ましくない事態を招来するという問題があった。したがって、耐酸性と耐擦傷性が高水準でバランスし、かつ耐屈曲性及びリコート密着性においても優れた塗膜を得ることは、極めて困難な技術であった。

IV.

各種飲料物や食品類を包装する容器として金属缶は広く用いられてきている。これら缶の外面は缶の腐食を外部環境から防止するため、さらには美観上および内容物表示のため印刷および塗装がなされている。缶外面の印刷、塗装は、金属板にサイズコーティングを施し、次いでホワイトコーティングを施し、この上にインキ等で印刷がなされ、さらにその上に仕上げ用クリヤ塗料が塗装される。サイズコーティング、ホワイトコーティングは省略されることもある。従来、仕上げ用クリヤ塗料としてアクリル／アミノ系樹脂、ポリエステル／アミノ系樹脂、エポキシ／アミノ系樹脂等の有機溶剤溶液が広く用いられている。

特開平6-207137号公報には、(A) 重量平均分子量6,000～15,000で、かつガラス転移温度が0℃を超える、特定組成のアクリル樹脂40～60重量部、(B) 重量平均分子量5,000～50,000で、かつガラス転移温度が0℃以下の、特定組成のアクリル樹脂10～20重量部、および(C) アミノプラスチック樹脂20～50重量部からなる樹脂混合物を樹脂成分とする塗料であって、該樹脂(A)および(B)が塩基によって中和され、該樹脂(A)、(B)および(C)が水中に溶解ないしは分散されてなる缶外面用水性塗料が開示されている。しかし、上記技術により得られた塗膜は硬度が十分でない。

公知の水性塗料は水分散型と水溶型の2つのタイプがあり、水分散型は通常界面活性剤等を用いて乳化重合法で合成されるものが多く、使用する界面活性剤が塗膜形成後も塗膜中に残存し、耐水性を低下させる欠点があった。一方、界面活性剤を使用しないで有機溶剤系でカルボキシル基を含む樹脂を合成し、揮発性塩基で中和し分散体もしくは水溶性とする方法もあるが、これらの水性塗料は、基本となる樹脂骨格中に酸価20以上の酸分が必要であり、耐水性、耐アルカリ性等の性能が劣る欠点があった。

各種水性塗料が提案されてきたが、塗膜の耐水性の向上は見られるものの、その性能は130℃-30分までの加熱殺菌処理(レトルト処理)に耐えるレベルのものではなかった。

特開平7-316489号公報には、(i)  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン

酸、(ii)  $\varepsilon$ -カプロラクトン変性モノマーを含む水酸基含有モノ(メタ)アクリレートモノマー、(iii)炭素数4以下のアルキル基を有するN-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミド、(i)～(iii)と共に重合可能な芳香族ビニルモノマー、及び/またはアルキル(メタ)アクリレートを共重合してなる水性アクリル樹脂20～80部、及び水性アミノ樹脂10～60部を含有することを特徴とする水性塗料組成物が開示されている。しかし、上記技術により得られた塗料は耐水性が十分ではない。

また、自動車用や家庭電化製品の塗装用にも水性塗料組成物が使用されている。例えば、自動車用バンパーなどの樹脂部品は、近年では車体色と同色に塗装することで意匠性が高められている。ポリプロピレンなどから形成されたバンパーを車体色に塗装するには、先ず付着性を確保するために、塩素化ポリプロピレンなどから形成されたプライマを塗装する。このプライマ塗膜を加熱硬化させた後、ベースコート用塗料と上塗塗料とをwet-on-wet法で塗装し、それを一体的に加熱硬化させる2コート1ベイク法(以下2C1B法という)にて塗膜を形成している。しかし、近年の酸性雨の影響により、雨じみと称される塗膜汚染が問題となっている。特にメラミン樹脂を用いた焼付塗膜においては、酸性雨によりメラミン近傍のエーテル結合が断裂し、その部分に汚れが侵入することが知られており、水洗程度では汚れを除去することが困難となる。したがってコンパウンドなどで擦り落とす必要があるが、この場合は塗膜まで削られるために塗膜厚が薄くなるという不具合がある。

また自動車外板上の塗膜とバンパー上の塗膜とを比較すると、バンパー上の塗膜の方が雨じみが生じやすく、一旦生じた雨じみは外板上の塗膜にくらべて除去しにくいという問題がある。この差は架橋密度に起因すると考えられている。つまり自動車外板上の塗膜は、140°Cで30分程度の加熱条件で硬化されるため架橋密度が高いが、樹脂製のバンパー上の塗膜では、変形を防止するために加熱温度は120°Cで20分程度に抑制され、自動車外板上の塗膜に比べて架橋密度が低くなる。そのため耐酸性雨性が十分でなく、上記のような差が生じると考えられる。

そこでメラミン樹脂を用いず、ブロック化ポリイソシアネート化合物を架橋剤とすることが考えられる。ところがブロック化ポリイソシアネート化合物を架橋剤とした塗料組成物は、低温での硬化性が劣っている。そのためこの塗料組成物を樹脂製バンパーなどに塗装すると、加熱温度がせいぜい120℃であるため架橋密度が低く、耐溶剤性、耐汚染性、耐水性などの物性が不十分となる。

特開平11-12533には、(a)特定の構造式を有するラジカル重合性化合物、(b)α、β-エチレン性不飽和カルボン酸、および(c)その他のラジカル重合性単量体からなる共重合体における前記(a)成分に基づく構成単位が、該単位中の水酸基とアミノ樹脂との反応により変性されているアミノ樹脂変性重合体の中和物からなる水性塗料組成物が開示されている。しかし、上記技術によた塗膜は耐レトルト性が充分ではない。

#### V.

前記した理由により、近年、コーティング分野におけるアクリル系塗料の重要性が高まつており、自動車塗膜においては、塗膜の耐久性、特に酸性雨による雨じみ、及び洗車ブラシや走行中に舞い上がる砂粒によるスリ傷が問題視され、前記した種々の方法が提案されている。しかし、なお前記した種々の問題があった。

一方、イソシアネート硬化系では優れた耐酸性、付着性、耐水性、硬度を示すが、メラミン塗料に比べてポットライフが短いとともに、樹脂の架橋が不十分で塗膜の耐擦傷性が低いという問題がある。耐擦傷性に関しては、変性ヒドロキシ(メタ)アクリレート等(PCL-F等)を使用することにより改善できるが、ラクトン連鎖長の長い既存のPCL-Fによってポットライフがより短くなり、作業時間がとれなくなるという問題が生じる。

#### VI.

前記イソシアネート硬化系の問題に対して、特開平5-148313号公報には、美感を損なわずに、経済性や作業性などの諸特性を備え、かつ、耐蝕性をも満足させ得る、高度の耐蝕性金属被覆用被膜を与え、しかも、従来のメラミン樹脂硬化剤を使用してもなお、耐蝕性などに何らの問題をも発生させないような特

定の架橋粒子を、被膜形成性樹脂成分の主樹脂とする塗料が提案されている。耐擦傷性に関しては、変性ヒドロキシ（メタ）アクリレート等（PCL-F等）を使用することにより改善できるが、ラクトン連鎖長の長い既存のPCL-Fによつてはその改善は不充分である。

#### VII.

従来の熱硬化性塗料は、アルキドメラミン樹脂、アクリルメラミン樹脂、エポキシメラミン樹脂などのメラミン樹脂が架橋剤として使用され、メラミン樹脂からの臭気が大きな問題となっていた。また、自動車用塗料として一般に用いられているアクリルメラミン樹脂やアルキドメラミン樹脂は、耐候性、耐汚染性、耐酸性、撥水性などの性能が必ずしも充分に満足しうるものではなく、その改善が強く望まれている。

これらの問題を解決するものとして、従来のポリオール樹脂およびメラミン樹脂による架橋形式と全く異なり、ポリオール樹脂および加水分解性シリル基含有樹脂による架橋形式により硬化する組成物に関する技術（特開平1-141952号公報等）が提案されている。しかしながら、硬度、耐擦傷性、耐水性、耐溶剤性においては、未だ十分満足できるものではない。

#### VIII.

ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートは、硬化して柔軟な皮膜となるので、インキ、塗料等に使用されるアクリル樹脂の極めて有用な原料の一つとなっている。またその低分子量のものは、アクリル樹脂分野で反応性希釈剤としても重要である。

なお、本発明ではアクリレート及びメタクリレートを（メタ）アクリレートといい、アクリル酸及びメタクリル酸を（メタ）アクリル酸という。但し、アクリル樹脂及び（メタ）アクリル樹脂は、単にアクリル樹脂という。

一方、カルボキシル基（-COOH）を有するアクリル樹脂は、アミノ基を有するナイロン等の樹脂や、水酸基を有する金属、シリカ等の無機化合物等の素材との密着性改善に有効である。さらに、アクリル樹脂の水溶解性およびアルカリ

水溶液溶解性、とりわけ紫外線硬化を利用したパターン形成の際のアルカリ現像工程における現像時間の短縮や未硬化部分の除去性の改善に有効であることが認められている。

このため、カルボキシル基を含有するラクトンアクリレートなどのカルボキシル基含有アクリレートが必要とされ、また工業的に操作の容易なその製造方法が求められてきた。

#### IX.

自動車の上塗り塗料として用いられるバインダーには、水酸基含有ポリマーとメラミン樹脂硬化剤とを組み合わせて用いることが一般的である。しかしながら、このようなメラミン樹脂を硬化剤として用いることにより得られる硬化皮膜は、一般に耐酸性に劣る。したがって、このような皮膜は、近年問題となっている酸性雨により特に劣化され易く、外観上の不具合を生じる。

メラミン樹脂を硬化剤として用いることにより得られる皮膜が耐酸性に劣るのは、メラミン樹脂中のトリアジン核に起因すると考えられている。したがって、メラミン樹脂を硬化剤として用いる限り、耐酸性に劣る欠点は解消されない。

例えば、特開平2-45577号および特開平3-287650号において、メラミン樹脂を使用しない新規な被覆組成物が提案されている。この被覆組成物は、酸基とエポキシ基とを反応させることにより生じるエステル結合を架橋点とするので、耐酸性は良好である。

しかしながら、この硬化系では官能基濃度が高く、高粘度なので、高固体分のハイソリッド型塗料とすることが困難であり、大量の溶剤を使用する必要がある。

他方、近年では、環境に対する悪影響を低減するために、大気中に放出される溶剂量が少ないハイソリッド塗料が望まれている。

特開平6-166741号公報には、シリコーンポリマーを用いるハイソリッド塗料組成物が開示されている。しかしながら、これらの発明では、水酸基官能性シリコーンポリマーを塗料組成物に導入するために、酸無水物と反応させて酸官能性を付与している。その結果、官能基量が上げられず、樹脂Tgが低くなり、塗膜のTg

が上がらない欠点が生じる。

他方、特公平6-41575号公報には、(a) ポリエポキシドおよび(d) ポリエステルポリカルボン酸を含有するハイソリッド塗料組成物が開示されている。しかしながら、この塗料組成物の固体分含有量も環境に悪影響を与えないという観点から見れば充分高いとは言えず、形成される塗膜は耐酸性に劣る。

また、酸-エポキシ硬化型塗料系は、従来のメラミン型塗料系と比べて、加熱硬化時のクリア塗膜の黄変が著しく、ホワイトマイカ色等の淡彩色の設計が困難である。

#### X.

前述したように、近年、コーティング分野におけるアクリル系塗料の重要性が高まっており、あらゆる分野にアクリル系コーティングが使用されるに至っている。

従来のラクトン変性(メタ)アクリレートにおいてはラクトンの連鎖分布が広く、かつラクトン連鎖数(n)が大きくなることにより、硬化反応性や柔軟性が改善される反面、硬度や耐酸性等が低下したりする等の問題が生じることがある。

一方、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和モノマーとして、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、 $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、 $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシエチルマレイン酸、 $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸などが知られている。

これらカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和モノマーは、熱硬化性塗料、接着剤、紙加工用コポリマーの改質剤、架橋剤、繊維処理剤などの原料又は中間体として極めて広範囲の用途に用いられているが、各々の用途に最も適したカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーの種類を慎重に選択する必要がある。

一般に、末端にカルボキシル基を有するポリエステル不飽和モノマーを合成する方法としては、例えば、 $\omega$ -ヒドロキカルボン酸とカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和モノマーを反応させる方法、 $\alpha$ -、 $\omega$ -ポリエステルジカル

ボン酸とヒドロキシル基を有するラジカル重合性不飽和モノマーを反応させる方法、酸無水物、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和モノマー、及びエポキシ化合物を反応させる方法などが知られている。

しかし、これら の方法によると、ラジカル重合性官能基が全くないもの、又は、2個入ったものなどが、副生成物として多量に生じる欠点を有している。

又、別の方法として、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和モノマーの金属塩、例えば、アクリル酸ナトリウムとのハロゲンカルボン酸、例えば、 $\epsilon$ -クロルカプロン酸を反応させる方法等もある。

しかしながら、これら の方法は、原料となる $\omega$ -ハロゲンカルボン酸の製造工程が多く、また、ラジカル重合性官能基を2個以上導入するには複数の工程を必要とし、さらに、副生するハロゲン化金属塩との分離工程も必要となり、未だ工業的製造方法に至っていない。

このような欠点を改良しようとする方法として、例えば、特開昭60-67446号などの提案がある。この方法では、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和モノマーと $\epsilon$ -カプロラクトンを、酸性触媒の存在下で反応して、カプロラクトンポリエステル不飽和モノマーを製造し、工業的製造法としてはかなりの成果が得られている。しかしながら、これを用いたアクリル樹脂は、しばしばタックがあり、電気材料としては問題がある。

本発明のIの目的は、例えば他のモノマーとの重合反応においてコモノマーとし使用することにより、種々の塗膜物性のバランスの取れた高品質の工業用仕上剤（塗料）となる、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物及び該組成物を用いたアクリルポリオール樹脂を提供することである。

本発明のIIの目的は、該組成物の製造法を提供することである。、

本発明のIIIの目的は、安価なメラミン硬化系であっても、耐酸性の向上した、耐擦傷性と耐酸性のバランスの取れた硬化系塗料組成物を提供することである。

本発明のIVの目的は、塗膜の硬度、耐水性、耐レトルト性、及び加工性等に優

れ、自動車、家電製品、飲食料用缶の塗料等に適するメラミン硬化水系塗料組成物を提供することである。

本発明のVの目的は、イソシアネート硬化系の優れた耐酸性、付着性、耐水性、硬度を生かしながら、十分なポットライフを有し、耐擦傷性の問題を解決した硬化系塗料組成物を提供することである。

本発明のVIの目的は、イソシアネート硬化系の優れた耐酸性、付着性、耐水性、硬度を生かしながら、十分なポットライフを有し、耐擦傷性の問題を解決した硬化性塗料組成物を提供することである。

本発明のVIIの目的は、自動車用塗料などに重要な前記耐酸性及び臭気の問題を解決すると共に、架橋密度を上げて硬度及び耐擦傷性、耐水性、耐溶剤性を向上した熱硬化性樹脂組成物及びそれを使用したトップコートクリア一塗料を提供することである。

本発明のVIIIの目的は、カルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物の工業的に実施可能な製造法を提供することにある。

本発明のIXの目的は、前記問題を解決し、酸性雨に対する耐酸性、耐すり傷性、耐黄変性および外観に優れる皮膜を形成するハイソリッド硬化性樹脂組成物およびこれらを用いる塗装方法（塗膜形成方法ともいう）を提供することである。

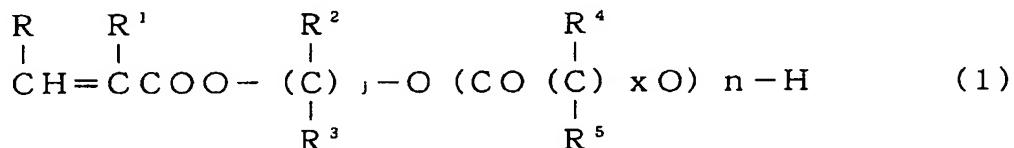
本発明のXの目的は、他のモノマーとの重合反応においてコモノマーとし使用することにより、種々の塗膜物性のバランスの取れた高品質の工業用仕上剤（塗料）となる、ラクトンをラクトン連鎖を低減して付加反応させて得られた低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物、その製造方法、及びそれを用いたタックの少ないアクリル樹脂を提供することである。

## 発明の開示

本発明者は、前記本発明のIの目的を達成するため鋭意検討した結果、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステルとラクトンモノマーの反応モル比率（前者モル数／後者モル数）を大きくして反応させることにより得られるラクト

ン2連鎖以上 ( $n \geq 2$ ) の単量体の割合を低減したヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物が前記要求を満たすものであることを見いだし、本発明を完成した。

すなわち、本発明Iの第1は、下記一般式(1)で表される、ラクトン2連鎖以上 ( $n \geq 2$ ) の単量体の割合が50% (GPC面積%) 未満の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)ルアクリル酸エステル組成物を提供する。



(式中、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は独立的に水素又はメチル基であり、jは2~6の整数であり、x n個のR<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は独立的に水素であるか、又は炭素原子1~12のアルキル基であり、xは4~7であり、そしてnは0又は1以上の整数であり、組成物中のnの平均値は0.3以上1.0未満である。)

また、本発明Iの第2は、原料として用いるヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルが、ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸エステルであることを特徴とする本発明Iの第1の低ラクトン変性(メタ)アクリル酸エステル組成物を提供する。

また、本発明Iの第3は、原料として用いるラクトンモノマーが、ε-カプロラクトン及び/又はバレロラクトンである本発明Iの第1の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物を提供する。

また、本発明Iの第4は、組成物中の残留ラクトンの含有量が0~10重量%である本発明Iの第1の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物を提供する。

また、本発明Iの第5は、組成物中の残留ヒドロキシアルキル(メタ)アクリ

ル酸エステルの含有量が20重量%よりも多く、50重量%までである本発明Iの第1の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物を提供する。

また、本発明Iの第6は、組成物中のジ(メタ)アクリレート副生物の含有量が2重量%又はそれ以下である本発明Iの第1の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物を提供する。

また、本発明Iの第7は、組成物中のミカエル付加、アクリル重合、エステル交換又はその他の副反応から得られる副生物の含有量が10重量%以下である本発明Iの第1の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物を提供する。

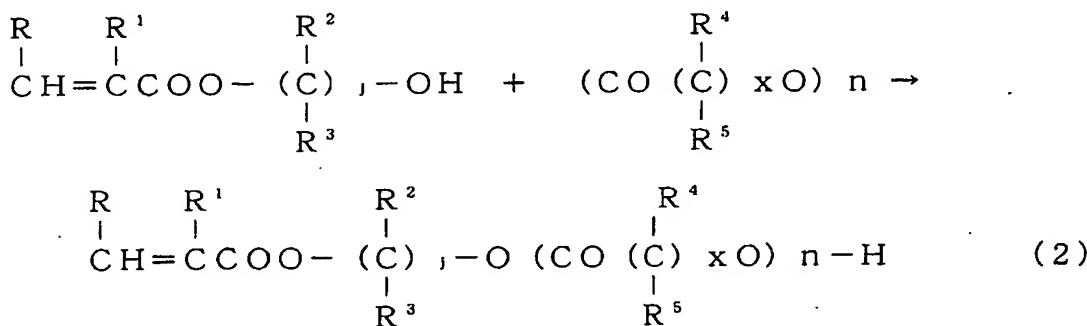
また、本発明Iの第8は、該組成物製造時の開環重合に使用される触媒が仕込み総量に対し1000ppm(重量)よりも少ない本発明Iの第1~7のいずれかの低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物を提供する。

また、本発明Iの第9は、該組成物製造時の開環重合に使用されるヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルの重合抑制剤が仕込み総量に対し1重量%以下である本発明Iの第1~8のいずれかの低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)ルアクリル酸エステル組成物を提供する。

また、本発明Iの第10は、本発明Iの第1~9のいずれか1の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物を重合成分に用いて得られるアクリルポリオール樹脂を提供する。

本発明者は、本発明のIIの目的を達成するため銳意検討した結果、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルとラクトンモノマーの反応モル比率(前者モル数/後者モル数)を1より大きくして反応させることにより得られるラクトン連鎖を低減したラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物が得られることを見いだし、本発明を完成した。

すなわち、本発明Ⅱの第1は、下記一般式(2)で表される反応により、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルにラクトンを開環重合させポリラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルを製造するに際し、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルとラクトンモノマーの反応モル比率を1より大きくして反応させることを特徴とするラクトン2連鎖以上の( $n \geq 2$ )の単量体の割合が50% (GPC面積%) 未満の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物の製造法を提供する。



(式中、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は独立的に水素又はメチル基であり、jは2~6の整数であり、x n個のR<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は独立的に水素であるか、又は炭素原子1~12のアルキル基であり、xは4~7であり、そしてnは0又は1以上の整数であり、組成物中のnの平均値は0.3以上1.0未満である。)

また、本発明Ⅱの第2は、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルがヒドロキシエチルアクリル酸エステルであるか又はヒドロキシエチルメタクリル酸エステルである本発明Ⅱの第1の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物の製造法を提供する。

また、本発明Ⅱの第3は、ラクトンモノマーが、ε-カプロラクトン及び/又はバレロラクトンである本発明Ⅱの第1又は第2の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物の製造法を提供する。

また、本発明Ⅱの第4は、組成物中のnの平均値が0.35から1.0未満で

ある本発明Ⅱの第1～第3のいずれか低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物の製造法を提供する。

また、本発明Ⅱの第5は、組成物中の残留ラクトンの含有率が0～10重量%である本発明Ⅱの第1～第3の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物の製造法を提供する。

また、本発明Ⅱの第6は、組成物中の残留ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステルの含有量が、20重量%以上50重量%までである本発明Ⅱの第1～第3の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物の製造法を提供する。

また、本発明Ⅱの第7は、組成物中のジ（メタ）アクリレート副生物の含有量が2重量%又はそれ以下である本発明Ⅱの第1～第3の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物の製造法を提供する。

また、本発明Ⅱの第8は、組成物中のミカエル付加、アクリル重合、エステル交換又はその他の副反応から得られる副生物の含有量が10重量%以下である本発明Ⅱの第1～第3の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物の製造法を提供する。

また、本発明Ⅱの第9は、ラクトンとヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステルとの反応に使用される触媒量が、仕込み総量に対し1000ppm（重量）よりも少ない本発明Ⅱの第1～第8のいずれかの低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物の製造法を提供する。

また、本発明Ⅱの第10は、ラクトンとヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステルの重合抑制剤が、仕込み総量に対し1重量%以下である本発明Ⅱの第1～第ゆのいずれかの低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物の製造法を提供する。

本発明者は、本発明のⅢの目的を達成するため銳意検討した結果、ラクトン2連鎖以上（n≥2）の単量体の割合を低減したヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物の製造法を提供する。

リル酸エステル組成物 (a) を用いて得られるアクリルポリオール樹脂 (A) 0.5 ~ 8.0 重量部およびメラミン樹脂 (III-B) 0.5 ~ 5.0 重量部以上を必須成分として含有する硬化性樹脂組成物が前記要求を満たすものであることを見だし、本発明を完成した。

すなわち、本発明IIIの第1は、前記一般式 (1) で表されるラクトン2連鎖以上 ( $n \geq 2$ ) の単量体の割合が 50 % (GPC面積%) 未満の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル (メタ) アクリル酸エステル組成物 (a) を少なくとも重合成分に含んでなるアクリルポリオール樹脂 (A) 0.5 ~ 8.0 重量部およびメラミン樹脂 (B) 0.5 ~ 5.0 重量部からなる硬化性樹脂組成物 (ただし、(A) と (B) の合計は 10.0 重量部を超えない) を提供する。

本発明IIIの第2は、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル (メタ) アクリル酸エステル組成物 (a) がヒドロキシエチル (メタ) アクリル酸エステルを用いて得られるものである本発明IIIの第1の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明IIIの第3は、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル (メタ) アクリル酸エステル組成物 (a) が、ラクトンモノマーとして  $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、又はこれらの混合物を用いて得られるものである本発明IIIの第1又は2の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明IIIの第4は、アクリルポリオール樹脂 (A) が、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル (メタ) アクリル酸エステル組成物 (a) 5 ~ 7.0 重量部、

炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレート 0 ~ 9.0 重量部、

(メタ) アクリル酸 0 ~ 3.0 重量部、及び

他の重合性不飽和モノマーが 0 ~ 4.0 重量部

からなる本発明IIIの第1 ~ 3 のいずれかの硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明IIIの第5は、アクリルポリオール樹脂 (A) が、水酸基価 5 ~ 250、

数平均分子量 3,000～300,000 である本発明Ⅲの第 1～4 のいずれかの硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明者らは、本発明のⅣの目的を達成するため銳意検討した結果、特定の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）を用いて得られるアクリルポリオール樹脂（A）及びアミノプラスチック樹脂（B）からなるメラミン硬化水系塗料組成物を使用することにより、前記問題点を解決しうることを見い出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明Ⅳの第 1 は、前記一般式（1）で表される、ラクトン 2 連鎖以上（ $n \geq 2$ ）の単量体の割合が 50%（GPC面積%）未満の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）を少なくとも重合成分に含んでなるアクリルポリオール樹脂（A）5～30 重量部、及びアミノプラスチック樹脂（IV-B）10～60 重量部からなるメラミン硬化水系塗料組成物を提供する。

本発明Ⅳの第 2 は、アクリルポリオール樹脂（A）が、  
低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）3～40 重量%、

$\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸 1～20 重量%、

アルキル基の炭素数が 1～6 の N-アルコキシメチル（メタ）アクリレート 1～25 重量%、及び

芳香族ビニルモノマーとアルキル（メタ）アクリレートの和が 100 重量%から上記の合計を引いた残りの重量%

からなることを特徴とする本発明Ⅳの第 1 のメラミン硬化水系塗料組成物を提供する。

本発明Ⅳの第 3 は、アクリルポリオール樹脂（A）が、  
数平均分子量 2,000～50,000、

水酸基価 10～150 mg-KOH/g、及び

Tg 点 0～60℃、

である本発明IVの第1又は第2のメラミン硬化水系塗料組成物を提供する。

本発明IVの第4は、アミノプラスチック樹脂(IV-B)が  
メラミン樹脂(j)、

ベンゾグアナミン、スピログラナミン、アセトグアナミン又はフタログアナミン  
からなる群から選ばれた1種以上のグアナミン樹脂(k)、及び/又は  
メラミンーグアナミン共縮合樹脂(l)

である本発明IVの第1～3のいずれかのメラミン硬化水系塗料組成物を提供する。

本発明IVの第5は、自動車、家電製品、又は飲食料用缶用に使用される本発明  
IVの第1～4のいずれかのメラミン硬化水系塗料組成物を提供する。

本発明者は、本発明のVの目的を達成するため鋭意検討した結果、ヒドロキシ  
アルキル(メタ)アクリル酸エステルとラクトンモノマーの反応モル比率(前者  
モル数/後者モル数)を大きくして反応させることにより得られるラクトン2連  
鎖以上( $n \geq 2$ )の単量体の割合を低減したヒドロキシアルキル(メタ)アクリ  
ル酸エステル組成物(a)を用いて得られるアクリルポリオール樹脂(A)50  
～90重量部およびポリイソシアネート化合物(V-B)10～50重量部以上  
を必須成分として含有する硬化性樹脂組成物が前記要求を満たすものであること  
を見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明Vの第1は、前記一般式(1)で表される、ラクトン2連鎖以  
上( $n \geq 2$ )の単量体の割合が50%(GPC面積%)未満の低ラクトン変性ヒドロ  
キシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物(a)を用いて得られるアクリ  
ルポリオール樹脂(V-A)50～90重量部及びポリイソシアネート化合物  
(V-B)50～10重量部を必須成分として含有する硬化性樹脂組成物(ただ  
し、(V-A)と(V-B)の合計は100重量部を超えない。)を提供する。

本発明Vの第2は、アクリルポリオール樹脂(V-A)が、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物(a)5~65重量%、水酸基含有ビニルモノマー0~30重量%、共重合性不飽和基含有ポリエステル樹脂0.1~20重量%、及び他のビニル系モノマー(残り)からなる本発明Vの第1の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明者は、本発明のVIの目的を達成するため銳意検討した結果、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルとラクトンモノマーの反応モル比率(前者モル数/後者モル数)を大きくして反応させることにより得られるラクトン2連鎖以上( $n \geq 2$ )の単量体の割合を低減したラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物(a)を用いて得られるアクリルポリオール樹脂(A)0.5~80重量部およびポリイソシアネート化合物(C)0.5~50重量部以上を必須成分として含有する硬化性樹脂組成物が前記要求を満たすものであることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明VIの第1は、請求項1記載の一般式(1)で表される、ラクトン2連鎖以上( $n \geq 2$ )の単量体の割合が50%未満の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物(a)に、カルボキシル基含有ビニル系モノマーと、これ以外のビニル系モノマーとを反応させて得られる、カルボキシル基及び架橋性官能基を有するアクリルポリオール樹脂(VI-A)0.5~80重量部およびポリイソシアネート化合物(VI-B)0.5~50重量部を必須成分として含有する硬化性樹脂組成物(ただし、(VI-A)と(VI-B)の合計は100重量部を超えない。)を提供する。

また、本発明VIの第2は、アクリルポリオール樹脂(VI-A)が、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物(a)を重合して得られるヒドロキシル基含有樹脂と、無水(メタ)アクリル酸とを反応させ、次いで、得られる反応生成物に、カルボキシル基含有ビニル系モノマーと、これ以外のビニル系モノマーとを反応させて得られるカルボキシル基及び架橋性官能基を

有するビニル系共重合体である本発明VIの第1の硬化性樹脂組成物。

また、本発明VIの第3は、アクリルポリオール樹脂（VI-A）が、ヒドロキシル基含有樹脂として、本発明VIの第2のヒドロキシル基含有樹脂と、ヒドロキシル基含有ウレタン樹脂、ヒドロキシル基含有エポキシ樹脂、ヒドロキシル基含有セルロース誘導体及びヒドロキシル基含有ポリエステル樹脂よりなる群から選ばれる1種以上の樹脂とを用いて得られるものである本発明VIの第2の硬化系樹脂組成物を提供する。

また、本発明VIの第4は、アクリルポリオール樹脂（VI-A）が、ヒドロキシル基含有樹脂として、本発明の第2のヒドロキシル基含有樹脂と、ヒドロキシル基含有ウレタン樹脂を用いて得られるものである本発明VIの第2の硬化系樹脂組成物を提供する。

また、本発明VIの第5は、ポリイソシアネート化合物（VI-B）が、ポリイソシアネート化合物にエポキシ樹脂を含有するものである本発明VIの第1～4のいずれかの硬化系樹脂組成物を提供する。

また、本発明VIの第6は、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）が、ヒドロキシエチル（メタ）アクリル酸エステルを用いて得られたものである本発明VIの第1～5のいずれかの硬化性樹脂組成物を提供する。

また、本発明VIの第7は、(i)アクリルポリオール樹脂（VI-A）とポリイソシアネート化合物（VI-B）との混合物を、水性媒体中に分散し、架橋させて得られた架橋粒子、又は

(ii)少なくとも低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）を含む重合性エチレン系不飽和化合物を、架橋したウレタン-尿素粒子を分散させた水中で重合して得られたウレタン-尿素/エチレン系樹脂複合型架橋粒子

のいずれかを、被膜形成性樹脂成分として含有することを特徴とする塗料。

また、本発明VIの第8は、膜形成性樹脂成分として、粒子径が1μm以下で、

かつ、架橋間平均分子量が300～2,000なる範囲内の架橋粒子を50重量%より多く含有することを特徴とす本発明VIの第7の塗料。

また、本発明VIの第9は、前記した架橋粒子が、100℃以下の造膜温度を有することを特徴とする本発明VIの第7又は8の塗料。

また、本発明VIの第10は、前記した被膜形成性樹脂成分中における、前記した架橋粒子の含有率が70重量%以上である本発明VIの第7～9のいずれかの塗料。

また、本発明VIの第11は、前記した被膜形成性樹脂成分として、架橋粒子と共に架橋剤を1～25重量%含有することを特徴とする本発明VIの第7～10のいずれかの塗料。

また、本発明VIの第12は、前記した被膜形成性樹脂成分として、さらに該架橋粒子以外の反応性基含有被膜形成性樹脂を含有することを特徴とする本発明VIの第7～11のいずれかの塗料。

また、本発明VIの第13は、前記した架橋粒子が、顔料を内包するものである本発明VIの第7～12のいずれかの塗料。

本発明者らは、本発明のVIの目的を達成するため銳意検討した結果、末端に水酸基を有する低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）からなる水酸基を有するアクリルポリオール樹脂（VII-A）と、アルコキシシリル基含有アクリル共重合体（VII-B）からなる硬化性樹脂組成物を用いることにより、かかる問題点を解決することを見い出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明VIIの第1は、前記一般式（1）で表される、ラクトン2連鎖以上（ $n \geq 2$ ）の単量体の割合が50%（GPC面積%）未満の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）を少なくとも重合成分に含んでなるアクリルポリオール樹脂（VII-A）2～50部と、アルコキシシリル

基含有アクリル共重合体 (VII-B) 30～80部 (但し、(VII-A) と (VII-B) の合計は 100 重量部である。) とからなる熱硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明ななの第2は、アクリルポリオール樹脂 (VII-A) が、さらに酸無水物基、エポキシ基、アミノ基及びカルボキシル基から選ばれた1種以上の基を有することを特徴とする本発明VIIの第1の熱硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明VIIの第3は、アルコキシリル基含有アクリル共重合体 (VII-B) が、下記一般式 (VII-3) で表わされる基を有することを特徴とする本発明VIIの第1又は2の熱硬化性樹脂組成物を提供する。



(式中、R<sup>6</sup> は炭素数1～10のアルキル基、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup> は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれた1価の炭化水素基、a は置換基の数で0、1または2の整数を示す。)

本発明VIIの第4は、アルコキシリル基含有アクリル共重合体 (VII-B) が、さらに、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基およびカルボキシル基から選ばれた1種以上の基を有することを特徴とする本発明VIIの第3に記載の熱硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明VIIの第5は、アルコキシリル基含有アクリル共重合体 (VII-B) の数平均分子量が1,000～30,000であることを特徴とする本発明VIIの第3又は4の熱硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明VIIの第6は、アルコキシリル基含有アクリル共重合体 (VII-B) が、重合性不飽和二重結合を有するアルコキシリル基含有モノマー (VII-b) を重合成分として5～90重量%含むことを特徴とする本発明VIIの第3～5のいずれかの熱硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明VIIの第7は、本発明VIIの第1～6の何れかの熱硬化性樹脂組成物100重量部に対し、さらに硬化触媒 (VII-C) を0.1～20重量部含有してなる熱

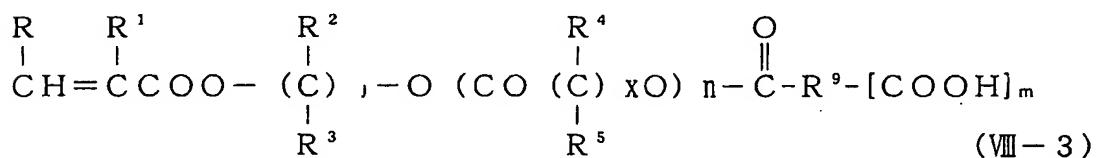
硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明VIIの第8は、硬化触媒 (VII-C) が、有機スズ化合物、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルとアミンとの混合物もしくは反応物、飽和もしくは不飽和多価カルボン酸、飽和もしくは不飽和多価カルボン酸の酸無水物、反応性シリコン化合物、有機チタネート化合物、有機アルミニウム化合物またはこれらの混合物である本発明VIIの第7の熱硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明VIIの第9は、本発明VIIの第1～8のいずれかの熱硬化性樹脂組成物を主成分とするトップコートクリアーアート塗料を提供する。

本発明者らは、本発明のVIIIの目的を達成するため鋭意検討した結果、末端に水酸基を有する低ラクトン変性ヒドロキシアルキル (メタ) アクリル酸エステル組成物とカルボン酸又はその無水物とを反応させることにより、カルボキシル基含有低ラクトン変性アクリレート単量体を工業的に有利に製造できることを見い出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明VIIIの第1は、前記一般式 (1) で表される、ラクトン2連鎖以上 ( $n \geq 2$ ) の単量体の割合が50% (GPC面積%) 未満の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル (メタ) アクリル酸エステル組成物 (a) と、下記一般式 (VIII-2) で表されるカルボン酸又はその無水物 (VIII-b) とを反応させることによる、下記一般式 (VIII-3) で表されるカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物 (a') の製造方法を提供する。



(式中、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は独立的に水素又はメチル基であり、jは2～6の

整数であり、 $x$   $n$  個の  $R^4$  及び  $R^5$  は独立的に水素であるか、又は炭素原子 1 ~ 12 のアルキル基であり、 $x$  は 4 ~ 7 であり、 $n$  は 0 又は 1 以上の整数であり、組成物中の  $n$  の平均値は 0.3 ~ 1.0 未満である。また  $R^9$  はカルボン酸の残基であり、 $m$  は 1 ~ 3 の整数を表す。)

本発明Ⅷの第 2 は、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）とカルボン酸又はその無水物（Ⅷ-b）の反応を、40℃ ~ 160℃ の範囲で行うことを特徴とする本発明Ⅷの第 1 のカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物（a'）の製造方法を提供する。

本発明Ⅷの第 3 は、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）とカルボン酸又はその無水物（Ⅷ-b）の反応を、酸素存在下及び重合禁止剤の存在下に行うことを特徴とする本発明Ⅷの第 1 又は 2 のカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物（a'）の製造方法を提供する。

本発明Ⅷの第 4 は、低ラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）1 モルに対し、カルボン酸又はその無水物（Ⅷ-b）を 0.9 ~ 1.1 モル比で反応させることを特徴とする本発明Ⅷの第 1 ~ 3 のいずれかのカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物（a'）の製造方法を提供する。

本発明者は、カルボキシル基含有低ラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アクリル酸エステル組成物（a'）を重合成分として含有するアクリルポリカルボン酸樹脂（A'）とポリオキシド（IX-B）からなる樹脂組成物を用いることにより、本発明の IX の目的が達成されることを見い出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明 IX の第 1 は、前記一般式（Ⅷ-3）で表され、ラクトン 2 連鎖以上 ( $n \geq 2$ ) の単量体の割合が 50% (GPC面積%) 未満のカルボキシル基含有低ラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アクリル酸エステル組成物（a'）を少なく

とも重合成分に含んでなるアクリルポリカルボン酸樹脂（A'）10部～70部及びポリエポキシド（IX-B）10～80部からなる硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明IXの第2は、カルボキシル基含有低ラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アクリル酸エステル組成物（a'）が、前記一般式（1）で表されるラクトン2連鎖以上（n≥2）の単量体の割合が50%（GPC面積%）未満の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物と、前記一般式（VII-2）で表されるカルボン酸又はその無水物とを反応させて得られることを特徴とする本発明Xの第1硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明IXの第3は、カルボキシル基含有低ラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アクリル酸エステル組成物（a'）が、低ラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）1モルに対し、カルボン酸又はその無水物を0.9～1.1モル比で反応させてなることを特徴とする本発明IXの第2の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明IXの第4は、アクリルポリカルボン酸樹脂（A'）が、カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー5～80重量%、但し、アクリルポリカルボン酸樹脂（A'）中のカルボキシル基含有低ラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アクリル酸エステル組成物（a'）の比率は5～50重量%である、及びカルボキシル基を有しないエチレン性不飽和モノマー20～95重量%とかなり、

1分子中に平均2個以上のカルボキシル基を有し、酸価5～300mgKOH/g-solidおよび数平均分子量500～8000を有する共重合物であることを特徴とする本発明IXの第1～3のいずれかの硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明IXの第5は、アクリルポリカルボン酸樹脂（A'）の末端カルボキシル基が、熱及び／又は水によってカルボキシル基を遊離するブロック基によってブロックされたアクリルポリカルボン酸樹脂（b A'）であることを特徴とする本発明IXの第1～4のいずれかの硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明IXの第6は、ポリエポキシド(IX-B)が、エポキシ当量50～700および数平均分子量200～10000を有するアクリルポリエポキシドであることを特徴とする本発明IXの第1～5のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明IXの第7は、前記ポリエポキシド(IX-B)が、

(i) 下記式(4)で示す構造を有する水酸基含有エチレン性不飽和モノマー5～70重量%、

(ii) エポキシ基含有エチレン性不飽和モノマー10～60重量%、及び  
必要に応じて加えられる(iii)エポキシ基を有しないエチレン性不飽和モノマー0～85重量%

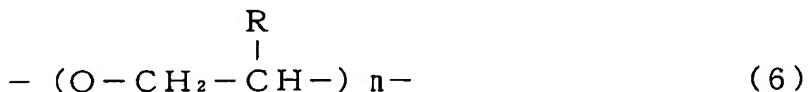
とを共重合することにより得られる、水酸基とエポキシ基とを有するポリエポキシドである本発明IXの第1～6のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を提供する。



[式中、Rは水素原子またはメチル基であり、Xは、下記式(5)



(式中、Yは炭素数2～8の直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン基であり、mは3～7の整数であり、qは0～4の整数である。)で示す有機鎖、または、下記式(6)



(式中、Rは水素原子またはメチル基であり、nは2～50の整数である。)で示す有機鎖である。]

本発明IXの第8は、抗酸化剤(IX-C)0.1～1.0重量部を更に含有する本発明IXの第1～7のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明IXの第9は、酸価30～350mg-KOH/g-solidのポリエステルポリカルボン酸(IX-D)5～70重量部を更に含有する本発明IXの第1～8のいずれかの硬化

性樹脂組成物を提供する。

本発明IXの第10は、架橋樹脂粒子(IX-E)0.1~10重量部をさらに含有する本発明IXの第1~9のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明IXの第11は、本発明IXの第1~10のいずれかの硬化性樹脂組成物をバインダー成分として含有するクリア塗料組成物を提供する。

本発明IXの第12は、下塗りまたは中塗りした基板上に水系または溶剤系ベース塗料を塗布する工程；ベース塗膜を硬化させずに、この上に、本発明IXの第11のクリア塗料組成物を塗布する工程；および加熱することにより、ベース塗膜とクリア塗膜とを硬化させる工程；  
を包含する塗装方法を提供する。

上記において、部は重量部である。

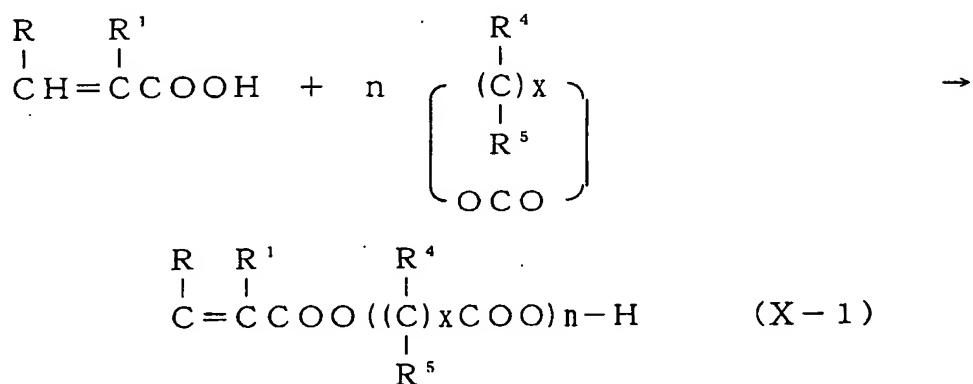
本発明者は、本発明のXの目的を達成するため銳意検討した結果、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーの反応モル比率(前者モル数/後者モル数)を大きくして反応させることにより得られるラクトン2連鎖以上( $n \geq 2$ )のモノマーの割合を低減した低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物が前記要求を満たすものであることを見いだし、本発明を完成した。

すなわち本発明Xの第1は、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー和に対して、ラクトンを開環重合させて得られる、ラクトン2連鎖以上( $n \geq 2$ )のモノマーの割合が50% (GPC面積%) 未満である低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物を提供する。

本発明Xの第2は、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーが、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、 $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、 $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシエチルマレイン酸、 $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸、マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル(アルキル基の炭素数1~12)、テトラヒドロフタル酸、及びこれらの酸無水物からなる

群から選ばれた 1 種以上である本発明 X の第 1 の低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物を提供する。

本発明 X の第 3 は、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーが（メタ）アクリル酸であり、下記式（11）で表される反応により得られる本発明 X の第 2 の低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物を提供する。



（式中、R 及び R<sup>1</sup> は独立的に水素又はメチル基であり、x n 個の R<sup>4</sup> 及び R<sup>5</sup> は独立的に水素であるか、又は炭素原子 1 ~ 12 のアルキル基であり、x は 4 ~ 7 であり、そして n 及び組成物中の n は 0 又は 1 以上の整数であり、組成物中の n の平均値は 0.3 以上、1.0 未満である。）

本発明 X の第 4 は、ラクトンモノマーが、5, 6, 7 及び／又は 8 員環のラクトンである本発明 X の第 1 ~ 3 のいずれかの低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物を提供する。

本発明 X の第 5 は、ラクトンモノマーが、ε-カプロラクトン及び／又はバレロラクトンである本発明 X の第 1 ~ 4 のいずれかの低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物を提供する。

本発明 X の第 6 は、ラクトン 2 連鎖以上 (n ≥ 2) の低ラクトン変性重合性不飽和モノマーエステルの割合が 40 重量% (GPC 面積%) 未満であることを特徴とする本発明 X の第 1 ~ 5 のいずれかの低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物を提供する。

本発明Xの第7は、残留ラクトンの含有量が0～10重量%である本発明Xの第1～6のいずれかの低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明Xの第8は、残留カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーの含有量が20重量%よりも多く、50重量%までである本発明Xの第1～7のいずれかの低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物を提供する。

本発明Xの第9は、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーのジエステル副生物の含有量が2重量%又はそれ以下である本発明Xの第1～8のいずれかの低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物を提供する。

本発明Xの第10は、ミカエル付加、アクリル重合、エステル交換又はその他の副反応から得られる副生物の含有量が10重量%以下である本発明Xの第1～9のいずれかの低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物を提供する。

本発明Xの第11は、開環重合に使用される触媒が仕込み総量に対し1000重量ppmよりも少ない本発明Xの第1～10のいずれかの低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物を提供する。

本発明Xの第12は、開環重合に使用される(メタ)アクリル酸の重合抑制剤が仕込み総量に対し1重量%以下である本発明Xの第1～11のいずれかの低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物を提供する。

本発明Xの第13は、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体1モルに対してラクトンを0.3モルから1.0モル未満を開環重合させ、ラクトン2連鎖以上( $n \geq 2$ )のモノマーの割合を50%未満とする低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物の製造方法を提供する。

本発明Xの第14は、酸性触媒が、ルイス酸又はブレンステッド酸であることを特徴とする本発明Xの第13の低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物の製造方法を提供する。

本発明Xの第15は、本発明Xの第1～12のいずれかの低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物を用いたアクリル樹脂を提供する。

本発明Xの第16は、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和モノマー1モルに対してラクトンを0.3モル以上、1.0モル未満を、触媒としてハロゲン化第一スズ、モノブチルスズトリース-2-エチルヘキサネート、オクタン酸第一スズ、ジブチルスズジラウレート、又はこれらの混合物を使用して、開環重合させた後、未反応のカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和モノマーを分離することを特徴とする低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物の製造方法。

本発明Xの第17は、開環重合に使用される触媒が仕込み総量に対し1000重量ppmよりも少ない請求項85に記載の低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物の製造方法。

本発明によれば、原料として用いるカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体が持つラジカル重合性官能基の数と同一のラジカル重合性官能基を有する、ラクトンの平均付加量が0.35から1.0モル未満の低ラクトン変性ポリエステル不飽和単量体を製造することができる。特に、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸を用いた場合には、ラジカル重合性官能基を全く含まない化合物や2個以上含む化合物を生成させることなく、ラジカル重合性不飽和官能基を必ず1個含む低ラクトン変性ポリエステル不飽和単量体を製造することができる。

得られた低ラクトン変性ポリエステル不飽和単量体は、反応性に富むカルボキシル基を片末端に有し、さらに、このカルボキシル基から遠く離れたところにラジカル重合性不飽和基があるという特徴を持っている。

更に、本発明の低ラクトン変性ポリエステル不飽和単量体を使用するアクリル樹脂組成物は、該樹脂組成物のTgを上げてタックをなくすことが出来るので、特に電気材料分野等で有用である。

図面の簡単な説明

第1図は、実施例1～4及び比較例1～5におけるゲルパーミエーション(GPC)分析からの $\epsilon$ -カプロラクトンの連鎖分布の一例を示す。

第2図は、実施例5～6、比較例7～11における $\epsilon$ -カプロラクトン/HEMA仕込比率とGPC分析からの $\epsilon$ -カプロラクトン連鎖分布比率の関係を示す。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明のI及びIIについて、以下に説明する。

本発明Iは、一般式(1)で表される、ラクトン2連鎖以上( $n \geq 2$ )のモノマーの割合が50% (GPC面積%) 未満の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物(a)より成り、該組成物(a)は、本発明のIIの製造法、すなわち、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルにラクトンを開環重合させポリラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルを製造するに際し、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルとラクトンモノマーの反応モル比率を1より大きくして反応させることによる製造法により得られる組成物より成る。さらに詳しくは、酸素を含む雰囲気中、ラクトンとヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルとを、1000ppmよりも少ない触媒及びヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルの重合を防ぐための1重量%よりも少ない抑制剤の存在下に、約80～約140℃の温度で反応させて得られる組成物に関する。

本発明の上記組成物(a)を得るにあたって、ラクトン連鎖を低減させる為に、ヒドロキシエチルアクリル酸エステル(HEA)やヒドロキシエチルメタクリル酸エステル(HEMA)等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリラートに対するラクトン仕込モル比を1未満にして反応を行う。本発明で用い得る触媒は、種々の有機及び無機の金属化合物であるが、好ましい触媒は、塩化第一スズ、モノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート、オクタン酸第一スズ、ジブチルスズ

ジラウレートのようなスズ系化合物等である。これによりラクトン連鎖を低減させたカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物を製造し得ることになる。ラクトン連鎖を低減の一方、未反応のHEAやHEMA等が残存することになるが、HEA及びHEMA等を単独で用いることも多く、50重量%以下であれば混合モノマーであっても許容可能となることが多い。

従来、水酸基を有する物質に $\epsilon$ -カプロラクトンを開環重合させるには、130～230℃でテトラブチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のようなチタン系の触媒を添加することによつて開環重合を行なっているが、水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルに130℃以上の温度条件で $\epsilon$ -カプロラクトンを付加しようとしても、（メタ）アクリル酸エステル自体が熱重合を起し、目的物を得ることは困難である。130℃よりも低い温度では（メタ）アクリル酸エステル自体の重合は防止できても $\epsilon$ -カプロラクトンの開環反応速度が非常に遅い。

チタン系の触媒は比較的活性が強く目的物を得ることが可能であるが、この触媒は、同時にエステル交換触媒として極めて活性が強い為、反応中にエステル交換反応が進行し、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル2モルから多価アルコールがはずれ、アルキレングリコールジ（メタ）アクリレートを副生する。

このようなジ（メタ）アクリレートは沸点が高いため、目的物との分離が困難である。かつこれらの副生物を含んだ目的物を他の（メタ）アクリル酸エステルと溶媒中でラジカル共重合させると、樹脂は三次元架橋が生じ粘度が著しく増大するか、さらにはゲル化に到つてしまう。この為に触媒活性が強く、80～130℃の低い温度、かつ少ない触媒量で十分反応が進行し、しかも、エステル交換反応によるジ（メタ）アクリレートの副生量が少ない触媒を使用することが望ましい。

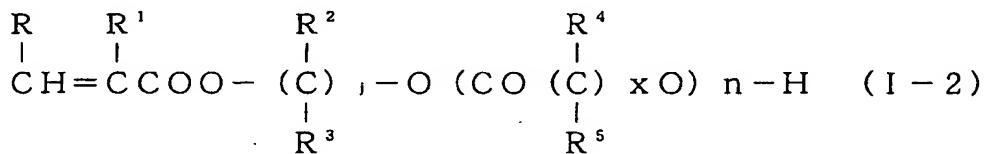
本発明に用いられる触媒としてハロゲン化第1スズやモノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート、オクタン酸第一スズ、ジブチルスズジラウレート等が

使用可能である。これらの中でも、モノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネートを用いることが着色がより低減でき、又エステル交換反応がより少なくなることで、触媒濃度を増やすことが出来、反応時間短縮の点でも非常に優れていますより好ましい。

この触媒を用いる場合の添加量としては、1～1000 ppm好ましくは10～50 ppmである。

本発明に用い得るヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルとしては、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル、2-ヒドロキシエチルアクリル酸エステル、ヒドロキシプロピルメタクリル酸エステル、ヒドロキシプロピルアクリル酸エステル、1,4-ブチレングリコールモノメタクリル酸エステル、1,4-ブチレングリコールモノアクリル酸エステル等が挙げられる。

ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル1モルに対し、ラクトンを1モル反応させた場合、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルの水酸基へのラクトンの開環反応速度と生成物のカプロラクトン末端の水酸基へのラクトンの開環反応速度がほとんど変わらないため反応物は、次式(I-2)で表される化合物の混合物が得られる。



(式中、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は独立的に水素又はメチル基であり、jは2～6の整数であり、x n個のR<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は独立的に水素であるか、又は炭素原子1～12のアルキル基であり、xは4～7であり、そしてnは0又は1以上の整数であり、組成物中のnの平均値は0.3以上1.0未満である。)

上記反応組成物には、n=0の未反応物から、n=1、2、3、4、5…のポリカプロラクトンに到るまで統計的に分布する。ここでnは2以下であることが好ましく、組成物中のnの平均値は0.3以上1.0未満、好ましくは0.35

以上1.0未満、特に好ましくは0.5~0.75である。

$n$ の平均値が、0.3未満では各種素材との密着性が不充分となって好ましくなく、また、1以上ではタックが強くなりすぎて好ましくない。

ラクトンの反応モルを1モル以上にするとラクトン鎖が2以上の生成物が多くなり、本発明の目的は達成されないので好ましくない。しかしながら、これらを分離精製することは工業的に難しい為、2連鎖以上のものの生成量を少なくする為に、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル1モルに対しラクトンの仕込反応量を1未満に低減する。ラクトンはヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル1モルに対し0.3~1.0モル未満、好ましくは0.35~1.0モル未満、好ましくは0.5~0.75モル反応させる。ラクトンの反応量が多いと、ラクトン連鎖の長いものが多くなり、 $n$ の平均値が高く成り過ぎ、塗料原料として用いると硬化反応性や柔軟性は良くなる反面、硬化物の硬度や耐酸性が低下する。又、0.3より小さいと $n$ の平均値が低く成り過ぎ耐擦傷性が悪くなり好ましくない。

又、ラクトンとしては $\epsilon$ -カプロラクトン、トリメチルカプロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン又はこれらの混合物を使用することができる。

反応温度は80~150°C、好ましくは100~140°Cである。80°Cより低いと反応が遅く、150°Cより高いと反応中に（メタ）アクリルの熱重合が起り、ゲル化する危険性がある。反応系には重合抑制剤を添加することが好ましい。重合抑制剤としてはハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン等を0.01~1%、好ましくは0.03~0.5%の範囲で用いる。

反応系には窒素のような不活性ガスを通じるとラジカル重合が起りやすくなるため、全くガスを通さないか、あるいは、空気等を通じることが反応物の熱重合を防止するのに役立つ。

上記した本発明の製造法により製造される低ラクトン変性ヒドロキシアルキル

(メタ) アクリル酸エステル組成物は、残留ラクトンの含有量が 0 ~ 10 重量% であり、残留ヒドロキシアルキル (メタ) アクリル酸エステルの含有量が 20 重量% 以上 50 重量% までであり、ジ (メタ) アクリレート副生物の含有量が 2 重量% 又はそれ以下であり、ミカエル付加、(メタ) アクリル重合、エステル交換 又はその他の副反応から得られる副生物の含有量が 10 重量% 以下であり、触媒 の含有量が 1000 ppm よりも少なく、重合抑制剤の含有量が 1 重量% 以下である。

本発明のラクトンで変性された水酸基を有する (メタ) アクリル酸エステル組成物は、単独で、又は他のラジカル重合性モノマーと共に重合させることにより、架橋剤との反応性がすぐれ、かつ、可撓性に富んだ本発明のアクリルポリオール樹脂を提供することができる。また、本発明のアクリルポリオール樹脂をポリイソシアネート類と反応させてウレタン結合を含む、可撓性多官能 (メタ) アクリレート樹脂塗料の原料樹脂に有用である。本発明のアクリルポリオール樹脂は上記のように塗料の他に、光硬化性樹脂、光硬化性樹脂の反応性稀釈剤、A S · A B S 樹脂の可撓性付与剤、アクリル樹脂、粘着剤、接着剤、可撓性のあるメガネレンズ、アクリルエマルジョン (特に反応タイプ) 、不飽和ポリエステル樹脂のステレンに代る可撓性のある反応性稀釈剤、重合性ポリウレタンエラストマー等の材料としても応用できる。

本発明のラクトンで変性された水酸基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物と共に重合させる他のラジカル重合性モノマーとしては、イソシアネート基含有不飽和モノマー、活性水素含有重合性モノマー及びその他の重合性不飽和モノマーが挙げられる。

その他の重合性不飽和モノマーとしては、次のものが例示される。

(メタ) アクリル酸エステルとして、例えば (メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸ブチ

ル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル等の(メタ)アクリル酸の炭素数1~20のアルキル又は環状アルキルエステル；(メタ)アクリル酸メトキシブチル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシブチル等の(メタ)アクリル酸の炭素数2~8のアルコキシアルキルエステルが挙げられる。

(メタ)アクリル酸エステル以外のものとして、例えばグリシジル(メタ)アクリル酸エステル；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリロイン、ブタジエン、イソプレ、(メタ)クリル酸ン等が挙げられ、これらは混合して使用することができる。

活性水素含有重合性モノマーとしては、下記水酸基含有ビニルモノマー、アミノ基含有ビニルモノマー等が挙げられ、これらは混合して使用することができる。

水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリラート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリラート等の(メタ)アクリル酸の炭素数2~8のヒドロキシアルキルエステル等、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、東亜合成化学工業(株)製のアロニクス5700、4-ヒドロキシスチレン、日本触媒化学工業(株)製のHE-10、HE-20、HP-10、HP-20(いずれも末端に水酸基を有するアクリル酸エステルオルゴマー)など、日本油脂(株)製のブレンマーPPシリーズ(ポリプロピレングリコールメタクリレート)、ブレンマーPEシリーズ(ポリエチレングリコールモノメタクリレート)、ブレンマーPEPシリーズ(ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールメタクリレート)、ブレンマーAP-400(ポリプロピレングリコールモノアクリレート)、ブレンマーAE-350(ポリエチレングリコールモノアクリレート)、ブレンマーNKH-5050(ポリプロピレングリコールポリトリメチレンモノアクリレート)、ブレンマーGLM(グリセロールモノメタクリレート)など、水酸基含有ビニル化合物と $\epsilon$ -カプロラクトンとの反

応によりえられる  $\epsilon$ -カプロラクトン変性ヒドロキシアルキルビニルモノマーなどがあげられる。

前記  $\epsilon$ -カプロラクトン変性ヒドロキシアルキルビニルモノマーの代表的なものとしては、たとえばダイセル化学工業（株）製のPlaccel FA-1、Placcel FA-4、Placcel FM-1、Placcel FM-4など、UCC（株）製のTONE M-100、TONE M201などがあげられるが、 $\epsilon$ -カプロラクトンの平均重合度nは1以上である。

アミノ基含有ビニル系モノマーの代表的なものとしては、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレートなどのごとき各種ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート類;N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドなどのごときN-ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド類;t-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、t-ブチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、アジリジニルエチル（メタ）アクリレート、ピロリジニルエチル（メタ）アクリレート、ピペリジニルエチル（メタ）アクリレート、ビニルピリジン、アミノエチルビニルエーテルなどがあげられ、硬化性などの点からはジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート類およびN-ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド類が特に好ましい。

イソシアネート基含有モノマーとしては、例えばイソシアネートエチル（メタ）アクリル酸エステル、イソシアネートプロピル（メタ）アクリル酸エステル、イソシアネートブチル（メタ）アクリル酸エステル、イソシアネートヘキシル（メタ）アクリル酸エステル、m-イソプロペニル- $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメチルベンジルイソシアネート、m-エチレニル- $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメチルベンジルイソシアネートなどが挙げられ、さらにヒドロキシエチル（メタ）アクリル酸エステル等の前記活性水素含有重合性モノマーにヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソ

シアネート化合物を付加してなる不飽和化合物が挙げられ、これらは混合して使用することができる。

上記のラジカル重合性モノマーは、混合して使用することも可能であり、所望の物性に応じて選択して使用される。

本発明のアクリルポリオール樹脂は、本発明のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸又はメタクリル酸エステル組成物及び上記のラジカル重合性モノマーを公知の溶液重合法によりラジカル重合開始剤の存在下でラジカル重合することによって製造される。

上記ラジカル重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、t-ブチルハイドロパーオキサイド、クミルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサンエート等の過酸化物開始剤や、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレニトリル等のアゾ系開始剤が使用できる。

前記溶液重合に用いられる重合溶剤は、炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン、n-ヘキサン、シクロヘキサンなど）、酢酸エステル類（酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなど）、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノールなど）、エーテル類（エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテートなど）、ケトン類（メチルエチルケトン、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、メチルイソブチルケトン、アセトンなど）の非反応性の溶剤であればとくに限定はない。これらは単独又は2種以上を併用してもよい。

上記重合に使用する反応器としては、攪拌機、乾燥管付き還流冷却器を備えた反応器や、二軸押出機が好ましく使用される。

重合温度、重合時間は、本発明のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸又はメタクリル酸エステル組成物及び上記のラジカル重合性モノマーのそれぞれの種類、仕込み比率、触媒の種類と量、さらには反応装置により異なり、特

に制限されるものではなく、目的とするアクリル樹脂の用途、例えば塗料なら要求される塗膜物性等により適宜決められる。

次に、本発明のⅢについて述べる。

本発明のⅢは、前記一般式（1）で表されるラクトン2連鎖以上（ $n \geq 2$ ）の単量体の割合が50%（GPC面積%）未満の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）を少なくとも重合成分に含んでなるアクリルポリオール樹脂（A）およびメラミン樹脂（B）からなる硬化性樹脂組成物である。

前記の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）については、本発明のⅠにおいて述べたとおりである。

本発明で用いるアクリルポリオール樹脂（A）は、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）5～70重量部、炭素数1～20のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリラート0～90重量部、（メタ）アクリル酸0～30重量部、及び他の重合性不飽和モノマーが0～40重量部からなる。他の重合性不飽和モノマーとしては、アルキル（メタ）アクリレート以外の、本発明のⅠにおいて例示した、他のラジカル重合性モノマーが挙げられる。その製造条件は本発明のⅠにおいて述べたとおりである。

アクリルポリオール樹脂（A）は、水酸基価5～250、数平均分子量3,000～300,000である。

本発明に用いられるメラミン樹脂（B）としては、通常の塗料用メラミン樹脂をそのまま用いることができ、イミノ型又はメチロール型メラミン樹脂が使用される。硬化剤として、イソシアネート化合物を使用しないので、塗料の取扱い及び安全性に優れている。イミノ型又はメチロール型メラミン樹脂としては、特に限定されるものではなく、水酸基と反応するものとして、このような水酸基を官

能基として使用する塗料系に使用されるものであれば、特に制限なく使用することができます。このようなイミノ型メラミン樹脂としては、例えば、三井化学製のユーバン22R（固形分60%）、ユーバン21R（固形分50%）、ユーバン2028（固形分75%）（何れも、イミノ型メラミン樹脂）等が挙げられる。一方、メチロール型メラミン樹脂としては、メラミンとホルムアルデヒド、炭素数1～4のモノアルコール、場合により水を原料とする縮合度1.1～20程度のメラミン樹脂を用いることができる。例えば、三井化学製のユーバン60R（固形分50%）や大日本インキ化学工業製のスーパーべッカミンL-121-60（固形分60%）等が挙げられる。

本発明の硬化性樹脂組成物は、組成物（a）を用いて得られるアクリルポリオール樹脂（A）0.5～80重量部およびメラミン樹脂（B）0.5～50重量部を必須成分として含有する。ただし、（A）と（B）の合計は100重量部を越えない。

アクリルポリオール樹脂（A）が0.5重量部未満では耐屈曲性が不充分となり、80重量部を超えると耐擦傷性が低下し、好ましくない。メラミン樹脂（B）が0.5重量部未満では耐溶剤性が充分でないし、50重量部を超えると耐酸性が不充分となり、好ましくない。

アクリルポリオール樹脂（A）とメラミン樹脂（B）との使用比率を、別に表現すると、アクリルポリオール樹脂（A）40～90重量%に対して、メラミン樹脂（B）60～10重量%である。アクリルポリオール樹脂（A）の使用比率が、40重量%よりも少ない場合には、メラミン同士の自己縮合反応が増し、塗膜が脆くなり、例えばポリオレフイン系樹脂成形品用の塗料としては適当ではなくなる。一方、アクリルポリオール樹脂（A）の使用比率が90重量%よりも多くなると、架橋が不十分となり、耐溶剤性及び耐侯性が低下する。好ましいアクリルポリオール樹脂（A）の使用比率は60～80重量%、メラミン樹脂（B）の使用比率は、40～20重量%である。

本発明において、アクリルポリオール樹脂（A）、メラミン樹脂（B）及び必

要に応じて配合される酸性硬化触媒の全酸価は5～50、好ましくは15～35である。全酸価が5未満では、架橋反応性が低下し、架橋が不十分となり、耐ガソリン性や耐侯性が低下する。一方、酸価が50より高くなると、貯蔵安定性が低下したり、耐水性が低下する。このように酸価を調整することにより、塗料組成物を低温硬化性とすることができます。アクリルポリオール樹脂（A）に酸価を持たせるには、ビニル重合性モノマーとして、カルボキシル基やリン酸基等の酸価を有するモノマーを併用して、アクリルポリオール樹脂（A）中にこれらの酸基を導入することによって行うことができる。また、酸価の調整は、塗料組成物に酸性硬化触媒を配合することによって行うことができる。このような酸性硬化触媒としては、弱酸性触媒が使用される。このような、弱酸性触媒としては、例えば、リン酸類、リン酸モノエステル、亜リン酸エステル、不飽和基含有リン酸エステル、カルボン酸類等が挙げられる。弱酸性触媒としては、特に、リン酸類又はそのエステルが好ましい。そのようなリン酸類又はそのエステルとして、例えば、リン酸、ピロリン酸等や、リン酸モノ又はジエステル等が挙げられる。リン酸モノエステルとしては、例えば、リン酸モノオクチル、リン酸モノプロピル、リン酸モノラウリル等が挙げられる。リン酸ジエステルとしては、例えば、リン酸ジオクチル、リン酸ジプロピル、リン酸ジラウリル等が挙げられる。更には、モノ（2-（メタ）アクリロイロキシエチル）アシッドホスフェートが挙げられる。また、酸無水物を含有する化合物を、ポリオールやアルコールを反応させて得た化合物でもよい。更に、酸価を有すオリゴマーをブレンドしてもよい。この場合、前記アクリルポリオール樹脂（A）及び他のオリゴマーに酸価を導入する方法としては、例えば、グラフト重合又は（共）重合する場合に、カルボキシル基やリン酸基を有するビニル重合性モノマーを使用する方法がある。なお、カルボキシル基又はリン酸基がオリゴマーの主鎖から10原子以上離れた位置に存在することが好ましく、低温で反応し易い。

酸性硬化触媒は、アクリルポリオール樹脂（A）及びメラミン樹脂（B）の全重量に基づいて、0.001～10重量%、好ましくは0.001～5重量%で

ある。

本発明の塗料組成物は、そのままで、又は必要に応じて、従来より塗料の分野において使用されている種々の添加剤、例えば、着色顔料、体质顔料、アルミニウム粉末、パールマイカ粉末、タレ止め剤又は沈降防止剤、レベリング剤、分散剤、消泡剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、シンナー等を適宜配合して、塗料組成物を調製することができる。

着色顔料としては、例えば、酸化チタン（例えば、タイペークCR-95（チバガイギー製の酸化チタン顔料））、カーボンブラック、酸化鉄、ベンガラ、モリブデン酸鉛、酸化クロム、クロム酸鉛等の無機顔料や、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等のフタロシアニン顔料、キナクリドン系赤、アゾ顔料、アントラキノン顔料等の有機顔料が挙げられる。

体质顔料としては、例えば、カオリンや、タルク、シリカ、マイカ、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。タレ止め剤又は沈降性防止剤としては、例えば、ペントナイト、ヒマシ油ワックス、アマイドワックス、マイクロジェル（例えば、MG100S（大日本インキ製））、アルミニウムアセテート等を好ましく使用することができる。

レベリング剤としては、例えば、KF69、Kp321及びKp301（以上、信越化学製）等のシリコン系の界面活性剤や、モダフロー（三菱モンサント製の表面調整剤）、BYK301、358（ピックケミージャパン製）等のシリコン系界面活性剤及びダイヤエイドAD9001（三菱レイヨン製）等を好ましく使用することができる。

分散剤としては、例えば、Anti-Terra U又はAnti-Terra P及びDisperbyk-101（以上、ピックケミージャパン製）等を好ましく使用することができる。

消泡剤としては、例えば、BYK-0（ピックケミージャパン製）等を好ましく使用することができる。

紫外線吸収剤としては、例えば、チヌビン900、チヌビン384、チヌビンP（以上、チバガイギー製）等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤や、サンドバー3206

(サンド製) 等のシュウ酸アニリド系紫外線吸収剤等を好ましく使用することができる。

光安定剤としては、例えば、サノールLS292 (三共製) 及びサンドバー3058 (サンド製) 等のヒンダードアミン系光安定剤等を好ましく使用することができる。

シンナーとしては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族化合物、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブタノール等のアルコール、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサン、イソホロン、N-メチルピロリドン等のケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブ等のエステル化合物、もしくはこれらの混合物等を使用することができる。帯電防止剤としては、例えば、エソカードC25 (ライオンアーマー製) 等を好ましく使用することができる。本発明の塗料組成物の調製に際しては、上記アクリルポリオール樹脂 (A) 、メラミン樹脂 (B) 、及び必要に応じて酸性解離触媒や顔料等の添加剤を混合し、サンドグラインドミルや、ボールミル、アトライター等の分散機によって均一に分散させることによって本発明の (硬化系塗料組成物) が調製される。

本発明の硬化性樹脂組成物 (塗料組成物) の塗装方法としては、まず、被塗装物に公知の脱脂洗浄処置、例えば、1, 1, 1-トリクロロエタン等の有機溶剤による脱脂洗浄や、アルカリ脱脂洗浄、酸洗浄、溶剤ワイプ等を施した後、また、必要に応じて、被塗装物に対する塗料の付着力を更に向上させるために、例えば、プライマックNO. 1500 (日本油脂製) 等のプライマーを塗布した後、本発明の塗料組成物を空気霧化塗装や、エアレス塗装等により直接塗装し、必要に応じて0.5~120分、好ましくは1~20分間セットした後、90~140°C、好ましくは100~120°Cの低温で加熱硬化 (焼付) させる。クリヤー塗料は、その下層を構成するベースコート塗料に対してウェットオンウェットで塗装してもよい。本発明においては、上記構成により、140°C以下の低温で加熱硬化させることができるので、ポリオレフィン系樹脂成形品にもダメージを与えることなく、優れた塗膜特性を有す

る塗膜を被覆させることができる。

プライマーを塗布する場合には、その膜厚は、乾燥後の膜厚として、一般に3～20μm、好ましくは5～15μmである。また、クリヤー塗料の膜厚は、乾燥後の膜厚として、一般に15～45μm、好ましくは20～35μmである。本発明の塗料組成物を用いた塗装方法としては、2コート1ペーク形、3コート2ペーク形等が挙げられる。ここで、2コート1ペーク形とは、上塗り塗装の塗装方法の一つであって、まず、顔料及び／又は金属粉末を多く配合したベースコート塗料を塗装し、次いでその上に透明なクリヤー塗料又は顔料分の少ないカラークリヤー塗料であるトップコートを塗装して、1度に焼付ける塗装方法である。上記2コート1ペーク形の塗装方法の場合には、ベースコート塗料は、通常の塗料組成物を使用し、トップコートには本発明の塗料組成物を使用することができる。3コート2ペーク形は、顔料、染料及び／又は金属粉末を配合した塗料を塗布して、焼付け、その上に更に顔料、染料及び／又は金属粉末を配合したベースコートを塗装し、次いで、その上に透明なクリヤー塗料又は顔料分又は染料分の少ないカラークリヤー塗料であるトップコートを塗装して、一度に焼付ける塗装方法である。

#### IV.

次に、本発明のIVについて述べる。

本発明のIVのメラミン硬化水系塗料組成物は、アクリルポリオール樹脂（A）5～60重量部、及びアミノプラスチック樹脂（IV-B）10～60重量部、好ましくは、アクリルポリオール樹脂（A）10～50重量部、及びアミノプラスチック樹脂（IV-B）20～40重量部からなる。本発明に用いるアクリルポリオール樹脂（A）は前記一般式（1）で表される、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）を、単独で、または他のラジカル重合性モノマーと共に重合させることにより、架橋剤との反応性が優れ、かつ、可撓性に富んだアクリルポリオール樹脂（A）を提供することができ、本発明のメラミン硬化水系塗料組成物の材料として使用できる。

本発明で、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）と、共重合させる他のラジカル重合性モノマーとしては、下記（b）～（i）からなる群から選ばれた1種以上を使用することができる。

活性水素含有重合性モノマー（b）：

炭素数1～6のアルキル基を有するN-アルコキシメチル（メタ）アクリルアミド（c）：

炭素数1～20のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート（d）：

炭素数2～12の脂肪族又は脂環族ビニルモノマー（e）：

芳香族ビニルモノマー（f）：

（メタ）アクリル酸のグリシジルエステルと炭素原子数8～20の脂肪酸との付加物（g）：

（メタ）アクリル酸と炭素原子数8～20のモノエポキシ化合物との付加物（h）：及び

イソシアネート基含有不飽和モノマー（i）

活性水素含有重合性モノマー（b）としては、下記水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル、アミノ基含有（メタ）アクリル酸エステル、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸（b）等が挙げられる。

水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えばヒドロキシエチル（メタ）アクリル酸エステル、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリル酸エステル、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリル酸エステル等の（メタ）アクリル酸の炭素数2～8のヒドロキシアルキルエステル等が挙げられ、これらは混合して使用することができる。

アミノ基含有（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えばジメチルアミノエチル（メタ）アクリル酸エステル、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリル酸エステルなどの（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピルメチル（メタ）アクリルアミド等のアミノアルキルエステル等が挙げられる。

また、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド等も併用することができる。

$\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、（無水）マレイン酸、（無水）イタコン酸、フマル酸などのエチレン性不飽和カルボン酸が挙げられる。

炭素数1～6のアルキル基を有するN-アルコキシメチル（メタ）アクリルアミド（c）としては、N-メトキシ（メタ）アクリルアミド、N-エトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド等が挙げられ、好ましくはN-メトキシメチルアクリルアミド等が挙げられる。またこれらの使用量は、水性アクリル樹脂中1～25重量%であることが好ましい。1重量%未満では硬化不足によって塗膜の耐水性が不十分であり、25重量%以上では密着性、加工性が劣り、また塗膜の着色が顕著となって美的商品価値を低下させる。

炭素数1～20のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート（d）としては、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸アダマンチル等の（メタ）アクリル酸の炭素数1～20のアルキル又は環状アルキルエステルが挙げられる。

炭素数2～8のアルコキシアルキルエステル（d'）としては、（メタ）アクリル酸メトキシブチル、（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシブチル等が挙げられる。

炭素数2～12の脂肪族又は脂環族ビニルモノマー（e）としては、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクロレイン；ブタジエン、イソプレン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酢酸イソプロペニルなどのビニルエステル又はイソプロペニルエステル類；エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘ

キシリルビニルエーテル、フェニルビニルエーテルなどのビニルエーテル類などを挙げることができる。

芳香族ビニルモノマー (f) としては、ステレン、 $\alpha$ -メチルステレン、ビニルトルエン等が挙げられる。

(メタ) アクリル酸のグリシジルエステル (g) としては、例えばグリシジル (メタ) アクリル酸エステル等が挙げられる。

(メタ) アクリル酸のグリシジルエステルと炭素原子数 8 ~ 20 の脂肪酸との付加物 (g') としては、グリシジル (メタ) アクリレートとオレイン酸、ラウリン酸、ステアリン酸などの炭素原子数 8 ~ 20 の脂肪酸との付加物等が挙げられる。

(メタ) アクリル酸と炭素原子数 8 ~ 20 のモノエポキシ化合物との付加物 (h) としては、(メタ) アクリル酸とカージュラ E 10 (シェル化学社製、分岐高級脂肪酸のグリシジルエステル) の付加物等が挙げられる。

イソシアネート基含有モノマー (i) としては、例えばイソシアネートエチル (メタ) アクリル酸エステル、イソシアネートプロピル (メタ) アクリル酸エステル、イソシアネートブチル (メタ) アクリル酸エステル、イソシアネートヘキシル (メタ) アクリル酸エステル、m-イソプロペニル- $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメチルベンジルイソシアネート、m-エチレニル- $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメチルベンジルイソシアネートなどが挙げられ、さらにヒドロキシエチル (メタ) アクリル酸エステル等の前記活性水素含有重合性モノマーにヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物を付加してなる不飽和化合物が挙げられ、これらは混合して使用することができる。

上記 (b) ~ (i) の各成分は、それぞれの成分内の 1 種以上でも、成分間の 1 種以上でも、混合して使用することができる。

アクリルポリオール樹脂 (A) としては、例えば、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル (メタ) アクリル酸エステル組成物 (a) 3 ~ 40 重量%、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不

飽和カルボン酸 1～20 重量%、アルキル基の炭素数が 1～6 の N-アルコキシメチル（メタ）アクリレート 1～25 重量%、及び芳香族ビニルモノマーとアルキル（メタ）アクリレートの和が 100 重量% から上記の合計を引いた残りの重量% からなるものが好ましく使用できる。

上記アクリルポリオール樹脂（A）は、例えば、数平均分子量 2,000～50,000、水酸基価 10～150 mg-KOH/g、及び Tg 点 0～60°C のものが好ましい。

本発明で用いるアクリルポリオール樹脂（A）は、本発明の I において述べたとおりである。

アミノプラスチック樹脂（IV-B）としては、

メラミン樹脂（j）；

ベンゾグアナミン、スピログアナミン、アセトグアナミン又はフタログアナミンからなる群から選ばれた 1 種以上のグアナミン樹脂（k）；及び／又はメラミングアナミン類共縮合樹脂（l）であり、その官能基が炭素数 1～6 の 1 個アルコールによって少なくとも一部がエーテル化されたものである。

上記アルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノールなどの炭素数 1～4 のアルキルアルコールを単独であるいは混合物である。

具体的には、メチルエーテル化メチロールメラミン樹脂、メチルエーテル化メチロールベンゾグアナミン樹脂、メチルエーテル化メラミン-ベンゾグアナミン共縮合樹脂、ブチルエーテル化メチロールメラミン樹脂、ブチルエーテル化メチロールベンゾグアナミン樹脂、メトキシエトキシ混合エーテル化ベンゾグアナミン樹脂等が挙げられる。これらのうち耐レトルト性、加工性の面から特に望ましいものとしてメチルエーテル化、メトキシエトキシ混合エーテル化またはメトキシエトキシ混合エーテル化メラミン-ベンゾグアナミン共縮合樹脂を挙げることができる。

本発明のメラミン硬化水系塗料組成物はアクリルポリオール樹脂（A）5～60重量部、及びアミノプラスチック樹脂（IV-B）10～60重量部、好ましくは、アクリルポリオール樹脂（A）10～50重量部、及びアミノプラスチック樹脂（IV-B）20～40重量部からなる。アクリルポリオール樹脂（A）が5重量部未満では塗膜硬度が著しく低下し、60重量部を超えると耐レトルト性損なわれて好ましくない。アミノプラスチック樹脂（IV-B）が10重量部未満では硬化性が低下し、60重量部を超えると加工性が低下して好ましくない。

アルキルエーテル化メラミン樹脂は、上塗塗料中に5～40重量%用いられる。アルキルエーテル化メラミン樹脂の量が5重量%より少ないと架橋反応が十分に進行せず、耐溶剤性や耐酸性・耐雨性などが低下する。また40重量%を超えると塗膜の柔軟性が低下し、耐屈曲性や耐衝撃性が低下する。架橋剤としてアルキルエーテル化メラミン樹脂のみを用いる場合には、アルキルエーテル化メラミン樹脂は上塗塗料中に20～40重量%用いる。20重量%より少ないと架橋反応が十分に進行せず、耐溶剤性や耐酸性・耐雨性などが低下する。

なお、架橋剤として、必要に応じてブロック化ポリイソシアネート化合物を併用することが好ましい。これによりアルキルエーテル化メラミン樹脂の量を低減することができ、エーテル結合部が相対的に減少するので耐汚染性が一層向上する。その使用量は20重量%までとし、20重量%を超えて配合すると低温硬化性が低下するため好ましくない。

ブロック化ポリイソシアネート化合物としては、活性メチレン化合物イソシアヌレート型ポリヘキサメチレンジイソシアネート、メチルエチルケトオキシムブロックアダクト型ポリテトラメチルキシリレンジイソシアネートなどが例示される。

本発明のメラミン硬化水系塗料組成物には、必要に応じて酸触媒、またはそのアミンブロック剤、例えばp-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン

酸、ジノニルナフタレンスルホン酸等やこれらのアミンプロック剤を、硬化触媒として樹脂固形分100部に対して0.1～4.0部添加して使用することができる。同様に消泡剤、レベリング剤、潤滑剤等を添加することもできる。また酸化チタン、アルミニウム顔料、キナクリドン等の顔料を、前記水性アクリル樹脂または水性アクリル樹脂と他の水性樹脂との混合物によって、サンドミル、ディスパー等の公知の分散機を用いて分散混練し、顔料ペーストを作成して前述と同様の方法で塗料化することができる。

またメラミン硬化水系塗料組成物には、一般的に用いられている水溶性樹脂、水分散性樹脂、例えばポリエステル、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリウレタンポリオール、マレイン化脂肪酸、ビスフェノールAのエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイド付加物等の樹脂と混合することも可能である。

さらに、メラミン硬化水系塗料組成物には、用途によって、ガラス転移温度が0℃を超えるアクリル樹脂やガラス転移温度が0℃以下のアクリル樹脂を混合させることもできる。

本発明のメラミン硬化水系塗料組成物水性塗料組成物は、ロールコート、スプレー、はけ塗り等の公知の手段により基材に塗装することができる。

金属板の基材としては、板厚0.01～2.0mmの延伸鋼板、ステンレス鋼板、アルミニウム合金板等である。これらの合金板の表面は、場合によってはクロム、錫、亜鉛、ニッケル等の無機金属、アクリル樹脂等の有機物の1種もしくは2種以上の合金または複合物をメッキ、蒸着、塗装さらにはジルコニウム、アルマイト、燐酸処理等が施されている。またこれらの板に、ポリエチレンテレフタレートもしくはポリブチレンテレフタレート等の樹脂フィルムをラミネートした金属板を用いることができる。

次に、本発明のIVについて述べる。

本発明のIVは、前記一般式（1）で表されるラクトン2連鎖以上（ $n \geq 2$ ）の単量体の割合が50%（GPC面積%）未満の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）を用いて得られるアクリルポリオール樹脂（V-A）及びポリイソシアネート化合物（V-B）からなる硬化性樹脂組成物である。

本発明で用いられる低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）は、本発明のIに述べたとおりである。

本発明で用いる低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物は、単独で、または他のラジカル重合性モノマーと（共）重合させることにより、架橋剤との反応性が優れ、かつ、可撓性に富んだ硬化性のアクリルポリオール樹脂を提供することができ、本発明の塗料用硬化性樹脂組成物の材料として応用できる。

本発明で用いるラクトンで変性された水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルと共に重合させる他のラジカル重合性モノマーとしては、活性水素含有重合性モノマー及びその他の重合性不飽和モノマーが挙げられ、本発明のIに例示したモノマーが挙げられる。

上記のラジカル重合性モノマーは、混合して使用することも可能であり、所望の物性に応じて選択して使用される。

好ましくは、アクリルポリオール樹脂（V-A）は、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）5～65重量%、水酸基含有ビニルモノマー0～30重量%、及び他のビニル系モノマーが100重量%から上記モノマー類を差し引いた残りである。

本発明で用いるアクリルポリオール樹脂（V-A）の製造法は、本発明のIIの製造法に準じて製造される。

本発明で用いるポリイソシアネート化合物（V-B）としては、芳香族系、脂肪族系、脂環族系のポリイソシアネートであり、芳香族ポリイソシアネートとしては、炭素数6～30のものが、脂肪族ポリイソシアネートとしては、炭素数4～30のものが、脂環族ポリイソシアネートとしては炭素数8～30のものが好ましく、例えば、2, 4-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジベンジルジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネートや2, 6-トリレンジイソシアネート等のトリレンジイソシアネート、P-キシリレンジイソシアネートやm-キシリレンジイソシアネート等のキシリレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネートジシクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン-2, 4（または2, 6）-ジイソシアネート等のメチルシクロヘキサンジイソシアネートなど、あるいはこれらのポリイソシアネートとエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリカプロラクトンポリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコールや、イソシアネート基と反応する官能基を有するポリエステル樹脂（油変性タイプを含む）、アクリル樹脂等、および水などの付加物、あるいはビウレット体、イソシアネート間で反応させた多量体、あるいは2-ヒドロキシプロピル（メタ）

アクリレート-ヘキサメチレンジイソシアネート等モル付加物、イソシアネートエチル(メタ)アクリレートなどのイソシアネート基と共に重合性不飽和基を有するビニル系モノマーを必須成分とする共重合体あるいは特開昭61-72013号公報に開示されているようなもの、あるいは、低級一価のアルコール、フェノール類、メチルエチルケトオキシム、ラクタムなどのブロック剤でブロック化されたものがその代表例として挙げられる。

これらのジイソシアネートは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の硬化性樹脂組成物を用いて得られる塗膜の色調の観点からは、使用するポリイソシアネート化合物としては、無黄変型ポリイリシアネート類が好ましく、例としては次のものが開示される。

1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどの脂肪族系ポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2, 4(又は2, 6)-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンなどの脂環族系ポリイソシアネート、及びこれらの前記誘導体(付加物も含む)が挙げられる。なかでも、耐候性、工業的入手の容易さから、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート(以下HMDIと称す)、イソホロンジイソシアネート(以下IPDIと称す)及びこれらの前記誘導体(付加物も含む)が挙げられる。

ポリイソシアネート化合物は室温でも基体のポリオール類と反応するために貯蔵安定性に劣り、しかも取扱いが煩雑となり、安全衛生的にも好ましくないという問題を有しているので、該ポリイソシアネート化合物はブロック型が好ましい。

ブロック型ポリイソシアネート(以下高分岐ブロックポリイソシアネートと称することもある)は、前記ポリイソシアネートと多価アルコールを反応させるだ

けでも得られるが、更に好ましくはジイソシアネートと多価アルコールを反応させた後、イソシアネートの環状3量化、言い替えるとイソシアヌレート化することにより得られる。

この場合の多価アルコールとしては、3価以上のアルコールが好ましく、低分子量多価アルコールとしては例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン、1,1,7-トリメチロールヘプタン、1,2,7-トリメチロールヘプタン、ペンタエリスリトールなどがある。高分子量多価アルコールとしては、脂肪族炭化水素ポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリエステルポリオール類、エポキシ樹脂類が挙げられる。

脂肪族炭化水素ポリオール類としては例えば、末端水酸基化ポリブタジエンやその水素添加物等が挙げられる。またポリエーテルポリオール類としては例えば、グリセリンやプロピレングリコール等の多価アルコールの単独または混合物に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドの単独または混合物を付加して得られるポリエーテルポリオール類、ポリテトラメチレングリコール類、更にアルキレンオキサイドにエチレンジアミン、エタノールアミン類などの多官能化合物を反応させて得られるポリエーテル類を媒体としてアクリルアミド等を重合して得られる、いわゆるポリマーポリオール類等が含まれる。

ポリエステルポリオール類としては、多塩基酸の単独または混合物と、多価アルコールの単独または混合物との縮合反応によって得られるポリエステルポリオール樹脂類及び例えば $\epsilon$ -カプロラクトンを多価アルコールを用いて開環重合して得られるようなポリカプロラクトン類が挙げられる。

上記多塩基酸としては、例えば（無水）フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロ（無水）フタル酸、ヘキサヒドロ（無水）フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ（無水）フタル酸、3-メチルヘキサヒドロ（無水）フタル酸、3-メチルテトラヒドロ（無水）フタル酸、（無水）トリメリット酸、（無水）ピロメリット酸、（無水）ヘット酸、（無水）ハイミック酸、アジピン酸、セバ

シン酸、アゼライン酸、(無水)コハク酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコニ酸、ダイマー酸等が挙げられる。これらの酸は、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル等の低級アルコールのエステルで使用してもよい。

上記多価アルコールとしては、1分子中に2個以上のアルコール性又はフェノール性水酸基を有する化合物であり、具体的には、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ペンタンジオール、シクロヘキサンジメタノール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ブチレンジグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ネオペンチルグリコール、ソルピトール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ビスフェノールA、ビスフェノールF等が挙げられる。

エポキシ樹脂類としては、例えばノボラック型、 $\beta$ -メチルエピクロ型、環状オキシラン型、グリシジルエーテル型、グリコールエーテル型、脂肪族不飽和化合物のエポキシ型、エポキシ化脂肪酸エステル型、多価カルボン酸エステル型、アミノグリシジル型、ハロゲン化型、レゾルシル型等のエポキシ樹脂類が挙げられる。

これらのポリオールの中で好ましいものは、上記の低分子量多価アルコール及び1分子中の水酸基数3~8のポリエーテルポリオール、脂肪族炭化水素ポリオール、ポリエステルポリオールであり、特に好ましいのはポリエステルポリオールである。これらは、単独で使用しても、2種以上の併用でもよい。脂肪族・脂環族ジイソシアネートと多価アルコールは50~200℃、好ましくは50~150℃で反応させる。この際溶剤を用いても良いが、イソシアネートに不活性な溶剤を用いた方がよい。かかる不活性有機溶剤としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素系、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系、エステル系、ケトン系等の单一、又は、混合溶剤が用いられる。これらの溶剤は水分を含有していることがあるので必要に応じて脱水しておくことが好

ましい。この反応はイソシアヌレート化反応後行うことも出来るが、好ましくは、イソシアヌレート化反応に先立ち行う。

イソシアヌレート化反応には通常触媒が用いられる。ここで用いられる触媒は、一般に塩基性を有するものが好ましく、例えば第4級アンモニウム塩やそれらの有機弱酸塩、アルキルカルボン酸のアルキル金属塩、金属アルコラート、アミノシリル基含有化合物等がある。触媒濃度は、通常、イソシアネート化合物に対して210 ppm～1.0%の範囲から選択される。

反応は溶媒を用いても、用いなくてもよい。溶媒を用いる場合は、イソシアネート基に対して不活性な溶媒を用いるべきである。反応温度は通常20～160°C、好ましくは40～130°Cである。反応終点は用いる多価アルコールにより異なるが、収率が概ね30%以上となる。反応が目的の収率に達したならば、例えば、スルホン酸、磷酸、磷酸エステル等により触媒を失活させ、反応を停止する。

未反応物ジイソシアネート及び溶剤を除去しイソシアヌレート構造を有する高分岐ポリイソシアネートの25°Cにおける粘度は0.5～300 Pasが好ましい。粘度が300 Pasを越えると塗膜外観に悪影響を及ぼす場合があり、0.5 Pas未満であれば、本発明で規定するポリイソシアネート平均官能基数の範囲が得にくい。

高分岐ブロックポリイソシアネートを得るために用いられるブロック剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、o-イソプロピルフェノール、p-tert-ブチルフェノール等のブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、ノニルフェノール、ジノニルフェノール、スチレン化フェノール、オキシ安息香酸エステル、チモール、p-ナフトール、p-ニトロフェノール、p-クロロフェノール等のフェノール系；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、メチルセロ

ソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ベンジルアルコール、フェニルセロソルブ、フルフリルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール系；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等の活性メチレン系；ブチルメルカプタン、チオフェノール、*tert*-デシルメルカプタン等のメルカプタン系；ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、アニリン、カルバゾール等のアミン系；アセトアニリド、アセトアニシジド、酢酸アミド、ベンズアミド等の酸アミド系； $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタム、 $\beta$ -プロピオラクタム等のラクタム系；コハク酸イミド、マレイン酸イミド等の酸イミド系；イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール等のイミダゾール系；尿素、チオ尿素、エチレン尿素等の尿素系；N-フェニルカルバミン酸フェニル、2-オキサゾリドン等のカルバミド酸塩系；エチレンイミン、ポリエチレンイミン等のイミン系；ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、シクロヘキサンオキシム等のオキシム系；重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸カリウム等の重亜硫酸塩系等があり、これらを単独あるいは、混合して用いてもよい。

これらの内、好ましいのは、フェノール系、ラクタム系、アルコール系、オキシム系であり、特にノニルフェノール、スチレン化フェノール、オキシ安息香酸エステル、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、 $\epsilon$ -カプロラクタムが好ましい。

低温焼き付け（140°C以下）が要求される場合は、特にオキシム系のプロック剤が最も好ましい。

上記の様なプロック剤と高分岐ポリイソシアネートを反応させ高分岐プロックポリイソシアネートを得ることが出来る。イソシアネートとプロック剤との反応は溶剤の存在の有無に関わらず行うことが出来る。溶剤を用いる場合、イソシアネート基に対して不活性な溶剤を用いる必要がある。

プロック化反応に際して、錫、亜鉛、鉛等の有機金属塩及び3級アミン等を触

媒として用いてもよい。反応は、一般に-20～150℃で行うことが出来るが、好ましくは0～100℃である。100℃を越えると副反応を起こす可能性があり、他方、あまり低温になると反応速度が小さくなり不利である。

本発明で使用するブロックポリイソシアネートは、一分子当たりのブロックイソシアネート平均官能基数が4.5～10、好ましくは5～8である。

ブロックポリイソシアネートのブロックイソシアネート平均官能基数とはブロックポリイソシアネート1分子が統計的に有するブロックイソシアネート官能基の数であり、ブロック化前のポリイソシアネートの数平均分子量とイソシアネート濃度(%)から下記数式(1)で算出出来る。

$$\frac{(\text{イソシアネート濃度})}{(\text{数平均分子量}) \times \frac{100}{\text{イソシアネートの式量 (42)}}} = \text{イソシアネート平均官能基数}$$

式(1)

本発明にかかるアクリルポリオール樹脂(V-A)およびポリイソシアネート化合物(V-B)は、本発明の硬化性樹脂組成物の主成分を構成し、塗料の原料として用いられる。ポリイソシアネート中のイソシアネート基又はブロックされたイソシアネート基と水酸基含有樹脂中の水酸基との当量比は、必要とする塗膜物性により決定される。

本発明におけるアクリルポリオール樹脂(V-A)とポリイソシアネート化合物(V-B)との配合比は塗膜性能の観点からNCO/OH=0.8～1.3

(当量比)になる様に配合するのが好ましい。NCO/OHが0.8未満であると残存する水酸基が塗膜の耐水性の低下の原因となり、1.3超であると残存するイソシアネート基が塗膜を脆くするため好ましくない。

本発明の硬化性樹脂組成物は、アクリルポリオール樹脂(V-A)50～90重量部およびポリイソシアネート化合物(V-B)10～50重量部を必須成分

として含有する。ただし、(V-A) と (V-B) の合計は 100 重量部を超えない。

アクリルポリオール樹脂 (V-A) とポリイソシアネート化合物 (V-B) との使用比率は、アクリルポリオール樹脂 (V-A) 50～90 重量部に対して、ポリイソシアネート化合物 (V-B) 50～10 重量部である。アクリルポリオール樹脂 (V-A) の使用比率が、50 重量部よりも少ない場合には、塗膜が脆くなり、例えばポリオレフイン系樹脂成形品用の塗料としては適当ではなくなる。一方、アクリルポリオール樹脂 (V-A) の使用比率が 90 重量部よりも多くなると、架橋が不十分となり、耐水性、耐溶剤性及び耐侯性が低下する。好ましいアクリルポリオール樹脂 (V-A) の使用比率は 60～80 重量部であり、従つて、好ましいポリイソシアネート化合物 (V-B) の使用比率は、40～20 重量部である。

本発明において、アクリルポリオール樹脂 (V-A) とポリイソシアネート化合物 (V-B) を反応させて、硬化させるためには、酸性硬化触媒を使用する。酸性硬化触媒の全酸価は 5～50、好ましくは 15～35 である。全酸価が 5 未満では、架橋反応性が低下し、架橋が不十分となり、耐ガソリン性や耐侯性が低下する。一方、酸価が 50 より高くなると、貯蔵安定性が低下したり、耐水性が低下する。このように酸価を調整することにより、塗料組成物を低温硬化性とすることができる。このような酸性硬化触媒としては、弱酸性触媒が使用される。このような、弱酸性触媒としては、例えば、リン酸類、リン酸モノエステル、亜リン酸エステル、不飽和基含有リン酸エステル、カルボン酸類等が挙げられる。弱酸性触媒としては、特に、リン酸類又はそのエステルが好ましい。そのようなリン酸類又はそのエステルとして、例えば、リン酸、ピロリン酸等や、リン酸モノ又はジエステル等が挙げられる。リン酸モノエステルとしては、例えば、リン酸モノオクチル、リン酸モノプロピル、リン酸モノラウリル等が挙げられる。リン酸ジエステルとしては、例えば、リン酸ジオクチル、リン酸ジプロピル、リン酸ジラウリル

等が挙げられる。

酸性硬化触媒は、アクリルポリオール樹脂（V-A）及びポリイソシアネート化合物（V-B）の全重量に基づいて、0.001～10重量%、好ましくは0.001～5重量%である。

該ポリイソシアネートをブロック型とすれば、一液型となり、貯蔵安定性に関する問題は解消されるが、ブロック剤の解離温度が高くなり、150℃以上に加熱する必要がある場合があり、また、基体樹脂との相溶性が十分でなく塗膜の仕上がり外観が十分でないなどの問題を有する場合がある。これらの場合、本発明で使用するポリイソシアネート化合物を以下に説明する1分子中にブロックイソシアネート基と水酸基とが併存する自己架橋性樹脂として用いるのが好適である。

該自己架橋性樹脂は、1分子中にブロックイソシアネート基を有するビニル重合体と1分子中に水酸基を有するポリオール樹脂とがウレタン基を介して結合してなるものであり、例えば（I）：1分子中に2個以上の遊離イソシアネート基を有するビニル重合体（B0）の該遊離イソシアネート基の一部に、水酸基を1分子中に2個以上有するポリオール樹脂（A0）中の該水酸基の一部を反応させ、次いで残存する遊離イソシアネート基の全てにブロック化剤を反応せしめるか、または、（II）：1分子中に遊離イソシアネート基とブロックイソシアネート基とが併存するビニル重合体中の遊離イソシアネート基の全てに水酸基を1分子中に2個以上有するポリオール樹脂（A0）中の該水酸基の一部を反応させることによって得られる。

ビニル重合体（B0）は、1分子中に2個以上の遊離イソシアネート基を有するビニル重合体であり、具体的には、イソシアネート基含有ビニルモノマー（以下、「NCO基含有モノマー」と略称する）を必須成分とし、更に必要に応じて他のビニルモノマーを用いてなる重合体であり、主として直鎖状の重合体の末端及び／又は側鎖にイソシアネート基を有せしめてなる。

NCO基含有モノマーは、1分子中に、未ブロック遊離イソシアネート基とラジカル重合性二重結合とをそれぞれ少なくとも1個ずつ有する化合物であって、

例えば、イソシアネートメチルメタクリレート、2-イソシアネートエチルメタクリレート、m-又はp-イソプロペニル- $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメチルベンジルイソシアネート、水酸基含有ビニル単量体とジイソシアネート化合物との1:1(モル比)付加物等から選ばれた1種又は2種以上が用いられる。

上記ジイソシアネート化合物は1分子中に2個のイソシアネート基を有するものであり、前記の脂肪族、芳香族及び脂環族系のジイソシアネート化合物が挙げられる。

NCO基含有モノマーとして上記の内好ましいのは、2-イソシアネートエチルメタクリレート、m-イソプロペニル- $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメチルベンジルイソシアネート、2-ヒドロキシエチルアクリレートとイソホロンジイソシアネートとの等モル付加物等である。

NCO基含有モノマーの調製で用いる上記水酸基含有ビニル単量体は1分子中に水酸基とラジカル重合性二重結合とをそれぞれ1個以上有する化合物であり、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-エトキシエチルアクリレート等が挙げられる。更にアクリル酸又はメタクリル酸とグリコール(炭素数2~20)との等モル付加物等が挙げられる。

ビニル重合体(B0)は、上記NCO基含有モノマーのみを重合するか、またはこれと他のビニルモノマーとを共重合せしめることによって得られる。

また、他のビニル単量体は1分子中にラジカル重合性二重結合を有し、かつイソシアネート基と反応し得る活性水素を有さない化合物が好ましく、具体的にはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル系モノマー；

メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類；ビスコース3F（大阪有機化学社製、商品名、以下同様の意味を示す）、同上3MF、同上8F、同上8MF、パーフルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレート、N-2-プロピルパーフルオロオクタンスルホン酸アミドエチル（メタ）アクリレート、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等の含フッ素ビニル系モノマー；N, N'-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N'-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N'-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N'-ジエチル（メタ）アクリルアミド等の含窒素ビニル系モノマー；ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテルなどのビニルエーテル系モノマー；及び（メタ）アクリル酸グリシジル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、アリールグリシジルエーテル、メチロールアクリルアミドなどのアルキルエーテル化物、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸クロライド、塩化ビニル、塩化ビニリデン、（メタ）アクリロニトリル、 $\gamma$ -メタクリロキシアルキルトリメトキシシラン等が挙げられ、これらは1種もしくは2種以上混合されて用いる。

NCO基含有モノマーと他のビニルモノマーとの比率は、重合体（B0）1分子中に遊離イソシアネート基を2個以上有する範囲であれば特に制限されないが、NCO基含有モノマー／他のビニルモノマー（重量比）に基いて100／0～1／99、好ましくは、65／35～30／70の範囲が適している。

また、NCO基含有モノマーのみ、またはこれと他のビニルモノマーとの重合反応は、通常イソシアネート基と反応し得る活性水素を有しない不活性有機溶剤中で行うことが好ましい。かかる不活性有機溶剤としては、前出の单一、又は、混合溶剤が用いられる。これらの溶剤は水分を含有していることがあるので必要

に応じて脱水しておくことが好ましい。

これらの重合反応は、通常、50～180℃の温度でラジカル重合開始剤を用いて行われ、該重合体（B0）の分子量は反応濃度、開始剤量等によって調整できる。反応濃度は重合体として20～80重量%の範囲で行われる。特に重合率を上げるために、過酸化物系又はカーボネート系の開始剤を用い、反応温度は100℃以上で行うのが好ましい。より好ましくは、アクリレート系モノマーを併用すると重合率の高いポリマーを得やすい。重合開始剤の濃度は全单量体の0.01～1.5重量%の範囲内で使用され得るが、0.1～1.0重量%の範囲内が好ましい。

また、重合開始剤を用いる代わりに、電子線、紫外線等を利用して重合可能である。

また、ラジカル重合以外に、イオン重合やグループトランスファポリメリゼーション法も利用できる。

本発明において用いる重合体（B0）の重量平均分子量は1000～100000、特に3000～30000の範囲が好ましい。また、イソシアネート価は30～200g/1000g樹脂が適している。

重合体（B0）は、その1分子中に遊離のイソシアネート基を2個以上有しているが、該イソシアネート基と反応し得る活性水素を全く有していないことが好ましい。

ポリオール樹脂（A0）：1分子中に水酸基を2個以上有する樹脂である。具体的には、1分子中に水酸基を2個以上有するアクリル樹脂（A0-1）、ポリエステル樹脂（A0-2）及びフッ素樹脂（A0-3）等が挙げられ、これらはいずれも既知のものが使用できる。ただし、ポリオール樹脂（A0）中には前記アクリルポリオール樹脂（A）を0.5～80重量部の割合で含有するものとする。

まず、アクリル樹脂（A0-1）は、1分子中に2個以上の水酸基を有するアクリ

ル系樹脂である。アクリル樹脂（A0-1）は、1分子中に水酸基と重合性二重結合とをそれぞれ1個以上有するモノマー（以下、「水酸基含有モノマー」という）を必須成分とし、更に他のビニルモノマーを用いてなる重合体であって、NCO基含有モノマーは含まれない。

水酸基含有モノマーとしては、例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-エトキシエチルアクリレート等が挙げられる。更にアクリル酸又はメタクリル酸とグリコール（炭素数2～20）との等モル付加物、プラクセルFM-1（ダイセル化学工業（株）製、商品名、以下同様）、FM-2、FM-3、FM-4、FM-5、FA-1、FA-2、FA-3、FA-4、FA-5等のカプロラクトン変性（メタ）アクリル酸エステル、本発明にかかるラクトン2連鎖以上（ $n \geq 2$ ）の単量体の割合が50%未満の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物等が挙げられる。これらは単独で、あるいは2種以上混合して用いてもよい。

水酸基含有モノマーと共に重合し得るその他のモノマーは、1分子中にラジカル重合性二重結合を有し、かつイソシアネート基と反応し得る活性水素を有さない化合物が好ましく、具体的には前記ビニル重合体（B0）の説明で他のビニルモノマーとして列挙したものが好ましい。

また、アクリル樹脂（A0-1）は、（メタ）アクリル酸のエステル化物（水酸基含有モノマーも含む）等を必ず含有するものであり、その含有率は、該アクリル樹脂（A0-1）を製造するのに用いたモノマー全量のうち、20～100重量%、特に30～100重量%が好ましい。

該アクリル樹脂（A0-1）における上記モノマーの構成比率は特に制限がないが、該モノマー組成物の全重量に基づいて、水酸基含有モノマーが1～100重量%、特に10～60重量%、カルボン酸エステル基含有ビニル単量体0～20重量%、特に0～5重量%、及び他のビニル単量体が0～99重量%、特に40～90重

量%が好ましい。

アクリル樹脂（A0-1）は前記重合体（A）の製造において例示したように重合開始剤を用いるラジカル重合、電子線、紫外線等を利用した光重合、イオン重合及びグループトランスファポリメリゼーション法により得ることが可能である。この重合反応に用いる有機溶媒は、通常イソシアネート基と反応しうる活性水素を有しない不活性有機溶剤が好ましく、具体的には、前記ブロック型イソシアネートの項で例示したものが好適であり、又活性水素を有しない親水性又は水溶性溶剤も好ましく、例えばジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等が好適である。

一方、活性水素を有する有機溶剤中で水酸基含有アクリル樹脂（A0-1）を合成した場合、該有機溶剤を減圧下等で除去、もしくは濃縮、又はスプレードライ法により除去した後、重合体（B0）とのウレタン化反応に用いることができる。

アクリル樹脂（A0-1）の重量平均分子量は500～50000、特に2000～35000の範囲が好ましく、水酸基は、水酸基価に基づいて5～250の範囲が特に適している。

ポリエステル樹脂（A0-2）は、1分子中に2個以上の水酸基を有するポリエステル系樹脂である。ポリエステル樹脂（A0-2）は、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する多塩基酸と1分子中に2個以上の水酸基を有する多価アルコールとを必須成分とし、更に必要に応じて脂肪酸及び／又は脂肪酸エステルを原料とし、遊離の水酸基を含有するようにエステル化もしくはエステル交換反応により得られる。

上記多塩基酸及び多価アルコールとしては、例えば前記ブロック型イソシアネートの項で例示したポリエステルポリオール類の多塩基酸類及び多価アルコールが挙げられる。

上記脂肪酸としては、例えばサフラワー油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、ダイズ油

脂肪酸、エノ油脂肪酸、トウモロコシ油脂肪酸、トール油脂肪酸、ヒマワリ油脂肪酸、綿実油脂肪酸、キリ油脂肪酸等の（半）乾性油脂肪酸、ヤシ油脂肪酸、オリーブ油脂肪酸、バーム油脂肪酸等が使用できる。これらの中でも塗膜性能の向上の観点から（半）乾性油脂肪酸を用いることが好ましい。

ポリエステル樹脂（A0-2）は、一般に、酸価（mg KOH/g 樹脂）が200以下好ましくは約100以下の範囲内にあり、水酸基価（mg KOH/g 樹脂）が約5～400、好ましくは約20～約250の範囲内にあるのが望ましい。水酸基価が約5より小さいと塗膜の硬化性が低下し硬度、耐屈曲性等の塗膜性能が低下する傾向がみられ、他方、水酸基価が約400より大きくなると耐水性、耐食性などの塗膜性能が低下するのであまり好ましくない。

該ポリエステル樹脂（A0-2）への水酸基導入は、例えば多価アルコールとして、1分子中に3個以上の水酸基を有する化合物を併用することによって行なうことが好ましい。

また、該ポリエステル樹脂（A0-2）は一般に重量平均分子量が約500～約50000、好ましくは約1000～約30000の範囲内にあり、軟化点が150℃以下、好ましくは約115℃以下であるのが望ましい。

該ポリエステル樹脂（A0-2）を製造するための上記各成分によるエステル化反応は、有機溶媒の存在下で行なうことが好ましい。このエステル化反応に用いる有機溶媒は、ビニル重合体（B0）とのウレタン化反応に基づくウレタン結合の導入を考慮すれば、通常イソシアネート基と反応しうる活性水素を有しない不活性有機溶剤が好ましく、具体的には、前記ブロックイソシアネートの項で例示したものが好適であり、又活性水素を有しない親水性又は水溶性溶剤も好ましく、例えばジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等が好適である。

一方、活性水素を有する有機溶剤中で水酸基含有ポリエステル樹脂（A0-2）を合成した場合、該有機溶剤を減圧下等で除去、もしくは濃縮、又はスプレードラ

イ法により除去した後、重合体（B0）とのウレタン化反応に用いることができる。

また、ポリエステル樹脂（A0-2）として、 $\varepsilon$ -カプロラクトンの開環重合体も使用でき、その具体例として、ダイセル化学工業（株）製のプラクセル208、同240、同305、同308等が挙げられる。

フッ素樹脂（A0-3）は、1分子中に2個以上の水酸基を有し、かつその主骨格もしくは側鎖にフッ素原子を含有する樹脂である。

該フッ素樹脂（A0-3）は、例えば、前記アクリル樹脂（A0-1）の調製に使用することがある他のビニルモノマーの一部もしくは全部にフッ素含有重合性不飽和モノマーを使用し、水酸基含有モノマーと共に重合せしめることによって得られる。

フッ素含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、一般式 $CX_2 = CX_2$ （式中、Xは同一もしくは異なってH、Cl、Br、F、アルキル基又はハロアルキル基を示す。但し、式中に少なくとも1個のFを含有する。）で表わされるフルオロオレフィン：パーフルオロブチルエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロイソノニルエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート、ビスコース3F（大阪有機化学社製、商品名、以下同様の意味を示す）、同上3MF、同上8F、同上8MF、パーフルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレート、N-2-プロピルパーフルオロオクタンスルホン酸アミドエチル（メタ）アクリレート等のパーフルオロアルキル（メタ）アクリレート：等が挙げられる。

フッ素樹脂（A0-3）の水酸基価、重量平均分子量等の特性値は、前記アクリル樹脂（A0-1）と同程度であればよい。

自己架橋性樹脂（I）の製造において、ビニル重合体（B0）とポリオール樹脂（A0）との反応は、イソシアネート基と水酸基とのウレタン化反応であり、具体的にはビニル重合体（B0）の有機溶液中にポリオール樹脂（A0）を配合し、通常20～100℃、好ましくは25～60℃の温度でウレタン化反応が行われる。

反応はイソシアネート基の減少量、つまりイソシアネート価によりコントロールされる。またこの反応において必要に応じてスズ系等の触媒を用いてもよい。ポリオール樹脂（A0）の配合量は、ビニル重合体（B0）とポリオール樹脂（A0）の官能基比、つまりNCO/OH比に基づいて、0.1～10.0、好ましくは0.5～5.0の範囲が適当であり、また両者の合計重量に基づいて、ビニル重合体（B0）1～99重量%、好ましくは10～70重量%と、ポリオール樹脂（A0）1～99重量%好ましくは30～90重量%の範囲である。ただし、ポリオール樹脂（A0）中にはポリイソシアネート化合物（V-B）0.5～50重量部に対し本発明にかかる低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物を用いて得られるアクリルポリオール樹脂（V-A）を0.5～80重量部の割合で含有するものとする。

また、ビニル重合体（B0）の重量平均分子量で500～50000の1分子あたり少なくとも平均0.1個のウレタン結合が導入できるように配合すれば良く、好ましくは重量平均分子量で500～30000の範囲のビニル重合体（B0）1分子あたり0.5～1.5個のウレタン結合が導入されるのが好ましく、特にビニル重合体（B0）1分子あたり1個のウレタン結合が導入されるのが最も好ましい。

また、自己架橋性樹脂（I）の製造において、ビニル重合体（B0）として、第3級のイソシアネート基を有するm-イソプロペニル- $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメチルベンジルイソシアネートを含むビニル重合体（B0）を用いると、ポリオール樹脂（A0）との反応におけるゲル化を防止し、かつ塗膜の低温硬化性を可能にするので、特に好ましい。

次に、上記の如くポリオール樹脂（A0）を反応せしめてウレタン結合が導入され、ポリオール樹脂（A0）が付加されたビニル重合体（B0）に含まれる残存の遊離のイソシアネート基をブロック剤と反応させて完全にブロックすることによって、自己架橋性樹脂（I）が得られる。ブロック剤としては、例えば、前述のものが挙げられる。

プロック剤は原則として、残存している遊離のイソシアネート基の全てに反応するように必要な量を配合することが好ましい。

ポリオール樹脂（A0）が付加された重合体とプロック剤との反応は通常20～100℃の温度で行われる。また、必要に応じて錫系の触媒等を使用してもよい。

自己架橋性樹脂（II）は、1分子中に遊離イソシアネート基とプロックイソシアネート基とが併存するビニル重合体（V-C）中の遊離イソシアネート基の全てに、水酸基を1分子中に2個以上有するポリオール樹脂（A0）中の該水酸基の一部を反応させてなる1分子中にプロックイソシアネート基と水酸基とが併存する自己架橋性樹脂である。

ビニル重合体（V-C）は、1分子中に遊離イソシアネート基とプロックイソシアネート基とが併存するビニル重合体であって、具体的には、前記ビニル重合体（B0）が有する遊離イソシアネート基の一部にプロック剤を反応させることによって得られる。ビニル重合体（V-C）を調製するのに用いられるビニル重合体（B0）に関し、NCO基含有モノマーとしては前記したものが使用できるが、特に好ましいのは、2-イソシアネートエチルメタクリレート、m-イソプロペニル- $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメチルベンジルイソシアネート、2-ヒドロキシエチルアクリレートとイソホロンジイソシアネートとの等モル付加物等を使用して得たビニル重合体（B0）である。

重合体へのプロック剤の配合量は、次工程におけるポリオール樹脂（A0）との反応に基づくウレタン結合の導入量が前記自己架橋性樹脂（I）と同程度になるように遊離イソシアネート基を残存させるのに必要な量であればよく、特に好ましいのは、重合体（V-A）1分子あたり1個のウレタン結合が導入できるだけの遊離イソシアネート基を残存させ、残りの遊離イソシアネート基を完全にプロックさせるのに必要な量のプロック剤を配合し、反応させることが好ましい。

そして、重合体に該プロック剤を反応させてなる重合体中の残存遊離イソシアネート基の全てに、ポリオール樹脂（A0）中の水酸基の一部を反応させることに

よって、自己架橋性樹脂（II）が得られる。つまり、該樹脂（A0）中の水酸基は上記残存遊離イソシアネート基よりも多いことが必要である。

自己架橋性樹脂（II）を得るためのブロック剤との反応及び得られた重合体と樹脂（A0）との反応は、前記自己架橋性樹脂（I）で説明したのと同様に行われる。

自己架橋性樹脂（I）、（II）は、ブロックイソシアネート基含有樹脂分子とポリオール樹脂分子とが、イソシアネート基と水酸基との反応によるウレタン結合を介して結合してなっている。従って、該両樹脂分子のグラフトポリマーともいえる。

このようにして得られる自己架橋性樹脂（I）、（II）は少なくとも一個のブロックイソシアネート基と少なくとも一個の水酸基を有し、その重量平均分子量は1000～120000程度、特に、5000～50000程度が好ましい。本発明で用いる自己架橋性樹脂は、その1分子中にブロックイソシアネート基と水酸基の量が等量になるようにすれば自己架橋性塗膜としての架橋度は最も高くなるが、中塗り塗膜の素地や上塗り塗膜との密着性を考慮すると、水酸基が過剰になる様にすることが好ましい。当該樹脂の水酸基価（mg KOH/g 樹脂）は10～200、イソシアネート価（g/1000g 樹脂）は15～150、酸価（mg KOH/g 樹脂）は200以下の範囲が適している。

本発明にかかる塗料は、上記硬化性樹脂組成物を主成分とし、該樹脂を有機溶剤や水系溶剤に溶解もしくは分散せしめることによって得られるが、必要に応じて、従来より塗料の分野において使用されている種々の添加剤、例えば、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、着色顔料、体质顔料、メタリック顔料、アルミニウム粉末、パールマイカ粉末、タレ止め剤又は沈降防止剤、レベリグ剤、分散剤、消泡剤、帶電防止剤、硬化触媒、流動調整剤、セルロースアセテートブチレート、シンナーなどの公知慣用の添加剤を慣用量にて適宜配合して、二液型塗料または一液型塗料組成物を調製することができる。また、エポキシ樹脂、ポリエ

ステル樹脂など他の樹脂あるいは高分子化合物のうち相溶性のあるものを本発明の効果を減じない範囲内で併用することも出来る。かくして得られる塗料は、スプレー塗料、ローラー塗料、刷毛塗料など公知慣用の方法で塗装することができる。なお、本発明の塗料用樹脂組成物は顔料を使用しないクリヤー塗料として、あるいは顔料を使用したエナメル塗料として用いることができることはいうまでもないことである。

本発明にかかる塗料の耐酸性は、他のポリオール樹脂や架橋剤（例えばメラミン樹脂）を更に併用しても、従来のポリオールとメラミン樹脂からなる塗料に比べ格段に優れた、実用上問題ない耐酸性を実現することができる。本発明にかかる塗料で、他のポリオール樹脂及びメラミン樹脂を併用するに当たり、本発明の硬化性樹脂組成物の含有率はこれらとの合計樹脂固形分中 10 重量%以上、好ましくは 25 重量%以上でかつ、メラミン樹脂は 30 重量%以下、好ましくは 20 重量%以下であることが好ましい。

本発明の硬化性樹脂組成物が 10 重量%より少なくなったり、メラミン樹脂が 30 重量%より多くなると耐酸性が向上できないので好ましくない。

併用できるメラミン樹脂としては、通常の塗料用メラミン樹脂をそのまま用いることができ、イミノ型又はメチロール型メラミン樹脂が使用される。イミノ型又はメチロール型メラミン樹脂としては、特に限定されるものではなく、水酸基と反応するものとして、このような水酸基を官能基として使用する塗料系に使用されるものであれば、特に制限なく使用することができる。このようなイミノ型メラミン樹脂としては、例えば、三井化学製のユーバン22R（固形分60%）、ユーバン21R（固形分50%）、ユーバン2028（固形分75%）（何れも、イミノ型メラミン樹脂）等が挙げられる。一方、メチロール型メラミン樹脂としては、メラミンとホルムアルデヒド、炭素数1～4のモノアルコール、場合により水を原料とする縮合度1.1～20程度のメラミン樹脂を用いることができる。例えば、三井化学製のユーバン60R（固形分50%）や大日本インキ化学工業製のスーパーベッカミン－121－60（固形分60%）等が挙げられる。

本発明の硬化性樹脂組成物と併用できるポリオール樹脂としては、例えば、前記アクリル樹脂（A0-1）、ポリエステル樹脂（A0-2）及びフッ素樹脂（A0-3）等が好適である。

ただし、ポリオール樹脂を併用する場合、該ポリオール樹脂およびポリオール樹脂（A0）中にはポリイソシアネート化合物（V-B）0.5～50重量部に対し、アクリルポリオール樹脂（V-A）を合計で0.5～80重量部の割合で含有するものとする。

本発明の硬化性樹脂組成物には、なかでも、暴露中の光沢保持とか高伸展性機能の維持などの耐候性を一段と向上させるために紫外線吸収剤／ヒンダートアミン系光安定化剤=40～60／60～40（固形分比）から成る混合物をアクリルポリオール樹脂（V-A）の固形分に対して0～10wt%の範囲内で使用するのが好ましい。その際添加量が10wt%以上であると、塗料価格が高くなる上に、低温時に結晶として析出したり、耐水性の低下をきたしたり、樹脂溶液が着色したりするので余り好ましくない。紫外線吸収剤とヒンダートアミン系光安定剤との混合比は前記した配合比の範囲外でもある程度、有効性は認められるが、前記した混合比の範囲が最も優れた有効性を示す。

前記紫外線吸収剤の代表的なものを示せば、ベンゾフエノン、2,4-ジヒドロベンゾフエノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフエノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフエノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフエノン、2,2'-ジヒドロキシベンゾフエノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフエノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシロキシベンゾフエノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフエノン、5-クロロ-2-ヒドロキシベンゾフエノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ-5-スルホベンゾフエノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフエノン、2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-メチル-アクリロキシイソプロポキシベンゾフエノン；2-(2'-ヒドロキシ-5-メチル-フェニル)-ベンゾトリア

ゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-アミル-フェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチル-フェニル)-5-メチル-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチル-フェニル)-5-クロロ-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-イソアミル-フェニル-ベンゾトリアゾール、(2-ヒドロキシ-5-*t*-ブチル-フェニル)ベンゾトリアゾール；フェニルサリシレート、4-*t*-ブチル-フェニルサリシレート、P-オクチル-フェニルサリシレート；エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニル-アクリレート、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニル-アクリレート；ヒドロキシ-5-メトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-ナフトフェノン；2-エトキシエチル-P-メトキシンナメート；ニッケル-ビスオクチルフェニルスルファイド；シュウ酸アニリドなどがあり、例えば、チヌビン900、チヌビン384、チヌビンP（以上、チバガイギー製）等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤や、サンドバー3206（サンド製）等のシュウ酸アニリド系紫外線吸収剤等を好ましく使用することができる。これらのものは、アクリルポリオールの共重合反応終了時もしくは塗料化時に所定量添加すればよい。一方T-17、T-37、T-3.8（いづれもアデカ・アーガス化学（株）製品）で例示される様なO-ヒドロキシベンゾフェノン基の如き紫外線吸収能を有する有機基と（メタ）アクリル酸基の様な共重合性のエチレン性不飽和基を同一分子中に有する反応紫外線吸収剤の場合には、所定量をアクリルポリオール樹脂（A）成分の合成段階で同時に共重合して導入すればよい。

前記ヒンダードアミン系光安定剤の例としては、通常HALS（ハルス）と称されるピペリジン系のもので代表的なものとして、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケート、又はチヌビン144、292、765（いづれもチバ・ガイギー社製品）、MARK LA-57、62、63、67、68（=いづれもアデカ・アーガス化学（株）製品）、サノールLS292（三共製）及びサンドバー3058（サンド製）等のヒンダ

ードアミン系光安定剤等を好ましく使用することができる。これらのものは、アクリルポリオール樹脂（A）の共重合反応終了時もしくは塗料化時に、所定量添加すればよいし、MARK LA-82、87、T-41（いずれもアデカ・アガス化学（株）製品）の如き、光安定化機能を有する有機基と（メタ）アクリル酸基の如き共重合性のエチレン性不飽和基を有するヒンダードアミン系化合物の場合には、所定量をアクリルポリオール樹脂（A）の合成段階で同時に共重合して導入すればよい。

さらに有効性を増すために、所望によって「スミライザーBHT」（住友化学工業（株）製品）、「シーノックスBCS」（白石カルシウム（株）製品）、「イルガノックス1010もしくは1076」（チバ・ガイキー社製品）、「ノクライザーTNP」（大内新興（株）製品）または「アンチオキシダントKB」（西ドイツ国／バイエル社製品）などの如き周知慣用の酸化防止剤を併用することもできる。

硬化触媒としては、燐酸エステル、ドデシルベンゼンスルホン酸あるいはパラトルエンスルホン酸等の有機酸およびそのアミン酸と、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレート等のような有機スズ化合物およびそのキレート化合物等が挙げられる。

着色顔料、体质顔料 レベリング剤、分散剤、消泡剤、光安定剤、シンナー、帯電防止剤としては、例えば、前記本発明のⅢにおいて例示したものが挙げられる。

本発明の硬化性樹脂組成物を使用して、塗料組成物を調製する際には、上記アクリルポリオール樹脂（V-A）、ポリイソシアネート化合物（V-B）、及び必要に応じて酸性解離触媒や顔料等の添加剤を混合し、サンドグラインドミルや、ボールミル、アトライター等の分散機によって均一に分散させることによって硬化系塗料組成物が調製される。

上記で得られた塗料組成物の塗装方法としては、本発明のⅢにおいて述べた方法に準じて行えば良い。

次に、本発明のVIについて述べる。

本発明のVIは、前記一般式（1）で表されるラクトン2連鎖以上（ $n \geq 2$ ）の単量体の割合が50%（GPC面積%）未満の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）を用いて得られるアクリルポリオール樹脂（VI-A）及びポリイソシアネート化合物（VI-B）からなる硬化性樹脂組成物である。

本発明で用いられる低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）は、本発明のIに述べたとおりである。

本発明で用いる低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物は、単独で、または他のラジカル重合性モノマーと（共）重合させることにより、架橋剤との反応性が優れ、かつ、可撓性に富んだ硬化性のアクリルポリオール樹脂を提供することができ、本発明の塗料用硬化性樹脂組成物の材料として応用できる。

本発明で用いるラクトンで変性された水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルと共に重合させる他のラジカル重合性モノマーとしては、本発明にかかるアクリルポリオール樹脂（VI-A）は、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）に、カルボキシル基含有ビニル系モノマーと、これ以外のビニル系モノマーとを反応させて得られるカルボキシル基及び架橋性官能基を有するビニル系共重合体である。

本発明で用いるカルボキシル基含有ビニル系モノマーとしては、特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、（無水）マレイン酸またはフマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸等が挙げられる。

これ以外のビニル系モノマーとしては、活性水素含有重合性モノマー及びその他の重合性不飽和モノマーが挙げられ、以下のものが例示される。

（メタ）アクリル酸エステルとして、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メ

タ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸トリデシル、(メタ) アクリル酸ステアリル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸イソボルニル、(メタ) アクリル酸アダマンチル等の(メタ) アクリル酸の炭素数1～20のアルキル又は環状アルキルエステル；(メタ) アクリル酸ベンジル等の(メタ) アクリル酸エステル類；(メタ) アクリル酸メトキシブチル、(メタ) アクリル酸メトキシエチル、(メタ) アクリル酸エトキシブチル等の(メタ) アクリル酸の炭素数2～8のアルコキシアルキルエステル、ビスコース3F(大阪有機化学社製、商品名、以下同様の意味を示す)、同上3MF、同上8F、同上8MF、パーフルオロシクロヘキシル(メタ) アクリレート、N-2-プロピルパーフルオロオクタンスルホン酸アミドエチル(メタ) アクリレート、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等の含フッ素ビニル系モノマー；N, N'-ジエチルアミノエチル(メタ) アクリレート、N, N'-ジエチルアミノエチル(メタ) アクリレート、N, N'-ジエチルアミノエチル(メタ) アクリレート、N, N'-ジエチル(メタ) アクリルアミド等の含窒素ビニル系モノマー；ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテルなどのビニルエーテル系モノマー；及び(メタ) アクリル酸グリシジルエステル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ) アクリレート、アリールグリシジルエーテル、メチロールアクリルアミドなどのアルキルエーテル化物、(メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリル酸クロライド、塩化ビニル、塩化ビニリデン、(メタ) アクリロニトリル、 $\gamma$ -メタクリロキシアルキルトリメトキシシラン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル系モノマー；(メタ) アクロレイン、ブタジエン、イソブレン、メチルイソプロペニルケトン等が挙げられ、これらは1種もしくは2種以上混合されて用いる。

活性水素含有重合性モノマーとしては、下記水酸基含有(メタ) アクリル酸エ

ステル、アミノ基含有（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられ、これらは混合して使用することができる。

水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えばヒドロキシエチル（メタ）アクリル酸エステル、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリル酸エステル、ヒドロキシブチルアクリレート、2, 3-ジヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-エトキシエチルアクリレート等の（メタ）アクリル酸の炭素数2～8のヒドロキシアルキルエステル等、2-ヒドロキシ-3-フェノキシエチルアクリレート更にアクリル酸又はメタクリル酸とグリコール（炭素数2～20）との等モル付加物、プラクセルFM-1（ダイセル化学工業（株）製、商品名、以下同様）、FM-2、FM-3、FM-4、FM-5、FA-1、FA-2、FA-3、FA-4、FA-5等のカプロラクトン変性（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。これらは単独で、あるいは2種以上混合して用いてもよい。

アミノ基含有（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えばジメチルアミノエチル（メタ）アクリル酸エステル、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリル酸エステルなどの（メタ）アクリル酸のアミノアルキルエステル；（メタ）アクリルアミド等が挙げられ、これらは混合して使用することができる。

上記の他のビニル系单量体は、混合して使用することも可能であり、所望の物性に応じて選択して使用される。

本発明で用いるアクリルポリオール樹脂（VI-A）は、公知の溶液重合法によりラジカル重合開始剤の存在下でラジカル重合することによって製造される。

上記ラジカル重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、t-ブチルハイドロパーオキサイド、クミルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサンエート等の過酸化物開始剤や、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレニトリル等のアゾ系開始剤が使用できる。

溶液重合に用いる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート等のエステル系；ジオキサン、エチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル系；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系などの溶剤が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して使用できる。

上記重合に使用する反応器としては、攪拌機、乾燥管付き還流冷却器を備えた反応器や、二軸押出機が好ましく使用される。

重合温度、重合時間は、本発明の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸組成物、カルボキシル基含有ビニル系単量体及び上記他のビニル系単量体等のそれぞれの種類、仕込み比率、触媒の種類と量、さらには反応装置により異なり、特に制限されるものではなく、目的とする硬化性オリゴマーまたは（共）重合体アクリル樹脂の用途、塗料に要求される塗膜物性等により適宜決められる。こうした重合反応は、前記有機溶媒中で、前記通常のラジカル重合開始剤を用いて、60～150℃程度の温度で行なわれる。

本発明で用いるアクリルポリオール樹脂（VI-A）は、分子量、組成ならびに構造を、容易に、設計できるものであるし、また、耐候性にも優れているものである処から、耐蝕性を必要とする、幅広い用途に、適用可能なる、斬新な架橋微粒子を与える。

本発明で用いるヒドロキシ基含有樹脂中の水酸基含有量は、水酸基価として10以上であることが望ましく、水酸基価が10よりも少ないと、どうしてもビニル基の導入が不十分となり、ひいてはカルボキシル基含有重合性単量体を含む種々の重合性単量体との共重合が不十分となり、結局は水分散性が低下するようになる場合が多々あるからである。

また、ポリイソシアネート化合物（VI-B）（疎水性架橋剤）との反応が不十分となり、その結果、架橋密度が低下して充分なる耐蝕性が得られないということになる。

一方、疎水部となる該共重合体中には、酸成分をも含んで居てもよいが、その

場合には、酸価として10迄であるのが望ましい。かかる酸成分を、酸価として10よりも多く含むようになると、どうしても親水性が高くなり、コア・シェル構造が崩れ、疎水性架橋剤を内包したのちの安定性が低下するようになる。

また、本発明で用いるアクリルポリオール樹脂(VI-A)の数平均分子量としては、3,000～100,000なる範囲内が適切である。好ましくは、3,000～50,000なる範囲内が適切である。数平均分子量が3,000よりも小さいと、どうしてもポリイソシアネート化合物(VI-B)(疎水性架橋剤)を安定に粒子内に取り込めなくなるため、また、充分なる耐水性ならびに塗膜外観をはじめとする諸塗膜物性が得られないことがあるから好ましくない。

一方、数平均分子量が100,000よりも大きいと、どうしても、ゲル化したり、あるいは、転相乳化時の増粘が大きくなり、ひいては、良好なる水分散体の生成が困難になる処から好ましくない。

また、親水セグメントとなるカルボキシル基含有ビニル系単量体の含有量としては、樹脂が自己乳化するための最小限度量として、酸価が10であることも必要である。

ここで、親水セグメントとしてはカルボキシル基を用いるが、カルボン酸の状態では充分なる親水性を有しないものであるために、通常、アミン塩と為して親水性を増大させるのがよい。

カルボキシル基の含有量が多くても、アミンで中和したカルボン酸塩が少なければ、樹脂は自己乳化性を発現しない。すなわち、アミンによる中和率が高すぎると水溶化する場合であっても、中和率を下げれば水分散性樹脂となる。ただし、好ましくは、組成上、含有するカルボキシル基を100%中和したとしても、水溶性にならないように設計すべきである。

また、カルボキシル基は、それ自体極性が高いものであるために、その含有量が60重量%を超えると、耐食性などに悪影響が出て来るため好ましく無い。

本発明の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸組成物の含有

量も、架橋剤との反応を考えると、得られる当該ピニル系共重合体の水酸基価として10以上となる量は必要である。

しかし、この本発明の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸組成物の含有量が水酸基価として300を超えるような樹脂では、耐蝕性に悪影響が出るため、そのような含有量は好ましくない。

本発明にかかるアクリルポリオール樹脂（VI-A）は、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物を重合して得られるヒドロキシル基含有樹脂と無水（メタ）アクリル酸とを反応させ、次いで、得られる反応生成物に、前記カルボキシル基含有ピニル系単量体と、前記これ以外のピニル系単量体とを反応させて得られるカルボキシル基及び架橋性官能基を有するピニル系共重合体でもよい。

また、本発明にかかるアクリルポリオール樹脂（VI-A）はヒドロキシル基含有樹脂として、前記ヒドロキシル基含有樹脂と、ヒドロキシル基含有ウレタン樹脂、ヒドロキシル基含有エポキシ樹脂、ヒドロキシル基含有セルロース誘導体及びヒドロキシル基含有ポリエステル樹脂よりなる群から選ばれる1種以上の樹脂とを用いて得られるものであってもよい。

この場合には、かかるヒドロキシル基含有樹脂は、自己分散性を持たない、疎水性の樹脂を使用すべきである。こうした疎水性の非自己分散性樹脂に、無水（メタ）アクリル酸という特定の酸無水物を反応せしめることによって、容易に、ピニル基を導入することが可能である。

この種の共重合体は、疎水部と親水部とを異にする、コア・シェル型の粒子を形成する。そのために、ポリイソシアネート化合物（VI-B）（疎水性架橋剤）を含有せしめたのちの分散安定性が、格段に優れた架橋粒子を形成する処となる。

また、この種の共重合体は、カルボキシル基の中和率が高くとも、転相乳化後においては、コア・シェル構造となるために、水溶性樹脂とはならない。言い換えれば、疎水性架橋剤のような疎水性物質を取り込む能力に優れた樹脂系である

と言い得る。

さらに、こうした製法によれば、かかるヒドロキシル基含有樹脂は、ラジカル重合系の樹脂に限定されること無く、縮合系の樹脂を併用することも可能である。

各種の、求められる耐蝕性のグレードあるいは用途などにより、適した樹脂を選定、併用することができるというメリットを有する。加えて、種々の縮合系の樹脂を用いて、容易に架橋粒子を製造する方法は、従来に、まさしく皆無であると言える。

こうした斬新なる形の架橋粒子を用いることによって、はじめて、耐蝕性に優れた、新規にして有用なる塗料の提供が可能となる訳である。

ところで、当該ヒドロキシル基含有樹脂にグリシジル基を共重合せしめることも、また、可能である。かかるグリシジル基は、転相乳化後において、粒子内のコア部に含まれ、隣接粒子のシェル部に含まれるカルボキシル基から隔離するために、このように、ヒドロキシル基含有ビニル系樹脂にグリシジル基を共重合せしめる場合には、分散安定性に優れた（詳細には、経時的において、ゲル化することの無い）、極めて良好なる架橋粒子が得られる。

グリシジル基の一部は、粒子生成後に、ポリイソシアネート化合物（VI-B）（疎水性架橋剤）中に含まれる、あるいは、コア部となる共重合体中に含まれるカルボキシル基と反応して、架橋密度を高め得る処となる。

また、コア中に残存するグリシジル基は、焼き付け時に架橋粒子同士が自己架橋するための官能基としても働く処となる。

水系においては、高分子量タイプのエポキシ樹脂を併用することも可能であるし、こうした方法によれば、「エピコート1001」〔大日本インキ化学工業（株）製品〕の如き、低分子量のエポキシ樹脂も利用可能である。ただし、用途として、耐候性を必要としない分野が望ましい。

使用される芳香族エポキシ樹脂としては、たとえば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂またはノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられる。

これらのエポキシ樹脂のうち、エポキシ当量が400以上のものの使用が望ましく、エポキシ当量が4,000以上のものもまた、好ましく用いられる。

エポキシ当量が400～4,000なる範囲内のものとしては、たとえば、オランダ国シェル社製の、「エピコート1001、1004、1007もしくは1009」、あるいは、大日本インキ化学工業（株）社製の、「エピクロン4055、7055もしくは9055」などが挙げられる。

さらに、エポキシ当量が4,000以上のものとしては、たとえばシエル社製の、「エピコート1010もしくは1100L」または米国ユニオン・カーバイド社製のフェノキシ樹脂たる、「PKHA」、「PKHC」、「PKHH」もしくは「PKHJ」などが挙げられる。

また、エポキシ樹脂としては、上掲したもののほかにも、脂肪酸変性エポキシ樹脂、フェノール系化合物変性エポキシ樹脂またはアルコール系化合物変性エポキシ樹脂の如き、各種に変性エポキシ樹脂も使用できる。

これらの変性に用いられる脂肪酸としては、大豆油脂肪酸もしくはヒマシ油脂肪酸の如き、各種の植物油脂肪酸類；または安息香酸もしくは酢酸の如き、各種の有機酸類などが挙げられるし、上記したフェノール系化合物としては、ビスフェノールA、フェノールまたはクレゾールなどが挙げられるし、また、上記したアルコール系化合物としては、メタノール、ブタノールまたはベンジンアルコールなどが挙げられる。これらの変性剤と、芳香族系エポキシ樹脂とを、無触媒系で以て、あるいは、適當なる反応触媒、たとえば、第三級アミンや第四級アンモニウムなどの存在下において、100～170℃程度に加熱することによって、上記したような、それぞれの変性エポキシ樹脂が得られる。

これらの各群のエポキシ樹脂は、単独使用でも、あるいは各群内の複数、ないしは2つの群に跨っての複数使用（併用）でも良いことは、勿論である。

さらには、ヒドロキシル基含有セルロース誘導体も併用できる。かかるセルロース誘導体類は、とりわけ、耐油ならびに耐溶剤性などに優れた樹脂系であり、このような点で、上述したヒドロキシル基含有ビニル系樹脂とは、特性を異にする架橋微粒子が得られる。

しかし、セルロース誘導体類は、水系で使われる時、その耐加水分解性や耐熱黄変性などが低く、用途が限定される場合があるので注意を要する。

水酸基含有セルロース誘導体としては、一般に、塗料用に使用されるものであって、たとえば、エステル変性水酸基含有セルロース誘導体またはエーテル変性水酸基含有セルロース誘導体などが、特に代表的なものとして挙げられる。

まず、上記のエステル変性水酸基含有セルロース誘導体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートフタレート、アセチルセルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、リン酸セルロースまたは硫酸セルロースなどである。

また、上記したエーテル変性水酸基含有セルロース誘導体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、メチルセルロース、エチルセルロース、ブチルセルロース、ベンジルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、アミノエチルセルロース、オキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースまたはヒドロキシプロピルメチルセルロースなどである。

これらの水酸基含有セルロース誘導体の中でも、セルロースの部分アセチル化物を、さらに、ブチルエステル化せしめて得られるセルロース・アセテート・ブチレート（以下、CABという。）の使用が、特に望ましい。

本発明で使用される、当該水酸基含有セルロース誘導体の数平均分子量としては、3,000～300,000なる範囲内が好ましく、5,000～150,000なる範囲内が特に好ましい。

また、当該水酸基含有セルロース誘導体中の水酸基の含有率としては、0.4重量%以上が望ましい。この水酸基の含有率が0.4重量%よりも少ない場合には、どうしても水酸基含有セルロース誘導体に導入できる（メタ）アクリロイル基が少なくなるためグラフト化率が低下し、ひいてはカルボキシル基含有変性重合体が自己乳化しにくくなるという傾向にあるので好ましくない。

当該水酸基含有セルロース誘導体の市販品として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、米国イーストマン・コダック社製の、「CAB」シリーズ、「CAP」シリーズまたは「CA」シリーズなどである。

また、ヒドロキシル基含有ウレタン樹脂も併用できる。ウレタン樹脂を使用することにより、ウレタン樹脂に起因する、弾性や可撓性などという特性が得られ、衝撃に対して強い耐蝕性塗膜を得ることが可能となる。

かかるヒドロキシル基含有ポリウレタン樹脂は、たとえば、分子内に活性水素原子（活性水素基）を含まない有機溶剤の存在下、あるいは不存在下で、脂肪族及び／又は脂環式ジイソシアネートと、アルキルジオール又はポリエーテルジオールないしはポリエステルジオール、あるいはこれらの混合物と、必要に応じて、低分子量ポリヒドロキシル化合物とを、OH/NCO変量比が1.1～1.9なる範囲内の比率で以て、ワンショット又は多段法によって、重合せしめて得られるものである。

ここで、OH/NCOの当量比が1.1よりも小さいと、どうしても水酸基価が非常に小さくなり、ビニル基の導入が不十分となり、ひいては後述するカルボキシル基含有重合性単量体との共重合が不十分となり易く、その結果、水分散性が低下する場合が多々ある。

一方、1.9よりも大きいと、どうしても低分子量のものが生成し、塗膜物性をはじめとする諸特性の低下が見られるようになるので好ましくない。

かかるヒドロキシル基含有ポリウレタン樹脂の製造に用いられる、上記した脂肪族ジイソシアネート及び脂環式ジイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジ

イソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサンジイソシアネートもしくはリジンジイソシアネートの如き、炭素数が2～12なる脂肪族ジイソシアネート類などが特に代表的なものであり、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン（イソホロンジイソシアネート）、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシル-4, 4'-ジイソシアネートの如き、炭素数が4～18なる脂環式ジイソシアネート類などが、特に代表的なものであり、さらには、これら各種のジイソシアネート類の変性物（カーボジイミド、ウレトジオンまたはウレトイミン含有変性物）、あるいは、これらの2種以上の混合物などが挙げられる。

これらのうち好ましいものは、脂環式ジイソシアネート類、とくに、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサンまたは4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートが挙げられる。

ここにおいて、芳香族ジイソシアネートを用いると、焼き付け硬化時において、塗膜が黄変し易く、また、塗膜が紫外線の影響によって変色し易いので、用途によっては、注意する必要がある。

ポリエーテルジオールとして特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、エチレンオキシド、プロピレンオキシドもしくはブチレンオキシドの如き、各種のアルキレンオキシド類；テトラヒドロフランの如き、各種の複素環式エーテル類などを重合ないしは共重合させて得られる化合物；またはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン-プロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコールなどである。

ポリエステルジオールとして特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペ

ート、ポリネオペンチルアジペート、ポリ-3-メチルペンチルアジペート、ポリエチレン／ブチレンアジペート、ポリネオペンチル／ヘキシルアジペートなどに代表される、アジピン酸、コハク酸、セバチン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸などに代表されるジカルボン酸類と、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ビスヒドロキシメチルシクロヘキサンなどに代表されるグリコール類とを縮重合させて得られる化合物；またはポリカプロラクトンジオール、ポリ-3-メチルバレロラクトンジオールなどに代表されるポリラクトンジオール類；ポリカーボネートジオール類；あるいは、これらの2種以上の混合物などである。

アルキルジオールとして特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、グリセリンの脂肪酸エステル類などである。

また、低分子量ポリヒドロキシル化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、数平均分子量が500未満であって、たとえば、上掲したポリエステルジオール類の原料として挙げたような、グリコール類及びそれらのアルキレンオキシド低モル付加物類（分子量=500未満）；グリセリンもしくはトリメチロールプロパンなどに代表される、各種の三価のアルコール類及びそれらのアルキレンオキシド低モル付加物類（分子量=500未満）；あるいは、これらの2種以上の混合物などである。

低分子量ポリヒドロキシル化合物の量としては、前述したポリエーテルジオール類又はポリエステルジオール類に対し、通常、0.1～20重量%なる範囲内、好ましくは、0.5～10重量%なる範囲内が適切である。

また、前述したウレタン樹脂の調製に用いられる、ポリエーテルジオール類及び／又はポリエステルジオール類としては、その数平均分子量が500～5,000なる範囲内のもの、好ましくは、1,000～3,000なる範囲内のものが使用される。

数平均分子量が500よりも小さいと、どうしても硬いウレタン樹脂となり、所望の塗膜性能を持ったものが得られ難くなるし、一方、5,000を超えて余りに大きくなると、どうしても得られるウレタン樹脂の分子量もまた高くなり、その結果、水酸基価が低下し、ひいてはビニル変性が不十分となる。

さらに、後述する如き、各種のカルボキシル基含有重合性単量体を含む種々の重合性単量体の共重合体との相溶性や、被覆物（被塗物）への密着性などを向上せしめるという目的で以て、カルボキシル基を導入せしめても良いことは勿論である。具体的には、たとえば、ジメチロールプロピオン酸の如き、各種のジメチロールアルカン酸類を反応せしめることによって導入される。

しかし、カルボキシル基のような親水基を導入せしめることは、ウレタン樹脂の親水性を高めることとなり、ひいては塗膜の耐水性を低下せしめる処となるので、その添加量としては5重量%以下にとどめる方がよい。

同様に、ポリエステル系の樹脂も、ヒドロキシル基含有樹脂として併用可能であるが、分子量が小さいと、水系においては耐加水分解性に問題が生じる。一方、分子量が大きいと、どうしても変性が不十分になると共に、架橋官能基量が不十分となるために、架橋密度を上げ得なくなる。そのために、耐溶剤性に劣るという傾向が見られる。

以上に掲げて来た、各種のヒドロキシル基含有樹脂は、不活性有機溶媒中で、無水（メタ）アクリル酸と、無触媒下に、かつ、60～80℃程度の比較的低温で、1～6時間程度、攪拌して反応せしめることによって、該樹脂中に、ビニル基を導入することが出来る。

この際の反応（エステル化）は、たとえば、フーリエ変換赤外光度計（FIR）を利用し、無水（メタ）アクリル酸なる、特定の酸無水物の吸収が認められなくなるか、あるいは、低い一定値になることを、読み取るようにして行なわれるが、こうした手段なり手法を通して、反応の完結を確認することが出来る。なお、確認手段としては、勿論、これのみに限られるものではない。

本発明で使用する、ヒドロキシル基含有樹脂の合成と、無水物との反応とに用いられる不活性有機溶媒として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルプロピルケトン、エチルブチルケトンの如き、各種のケトン類；エステル類；または芳香族炭化水素類などであり、これらの使用が望ましい。

また、無水（メタ）アクリル類の変性量としては、各種のヒドロキシル基含有樹脂の100g中に含まれる水酸基当量に対して、0.5～30%となるような割合の無水（メタ）アクリル酸を反応せしめる。この変性量が0.5%よりも少ないとビニル基の導入が不十分となり、ひいては引き続き共重合されるモノマー類との共重合が不十分となり、水分散性が低下する。

一方、30%よりも多いと、引き続き共重合して高分子量化し、ゲル化をおこし易くなるため、好ましくない。

ここに得られたビニル基変性ヒドロキシル基含有樹脂に、カルボキシル基含有ビニル系単量体を必須成分とする種々のビニル系単量体を反応せしめて、目的とするアクリルポリオール樹脂（VI-A）が得られる。

ところで、当該アクリルポリオール樹脂（VI-A）を得る際に、ビニル基変性ヒドロキシル基含有樹脂は、2種以上のブレンドも可能である。

たとえば、ヒドロキシル基含有樹脂にあっては、グリシジル基を含む共重合体と、本発明にかかる低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物を単独又は共重合して得られる、該基を含まない共重合体とをブレンドすることによって、架橋密度をコントロールすることもまた、可能である。

この場合には、架橋剤とグリシジル基とが、それぞれ、IPN（Interpenetrating polymer network=相互侵入高分子網目）的に、架橋構造を形成する処から、より良い耐蝕性を示す。

また、ヒドロキシル基含有樹脂と、ヒドロキシル基含有ウレタン樹脂とをブレンドすることによって、ウレタン樹脂の可撓性と、ビニル系共重合体の確立とを、

上手に、引き出すことも可能である。

この際には、異種の樹脂同士であっても、同時に共重合せしめることによって、一部化学結合で結ばれる処となるために、相溶性も良好となり、塗膜の疊りなどを生じにくい。

ここで、ビニル基変性ヒドロキシル基含有樹脂と（共）重合せしめるべき重合性モノマーとしては、基本的には、全重合性モノマー中に、少なくとも10重量%のカルボキシル基含有ビニル系モノマーを含有させた形のものが用いられる。

このカルボキシル基含有ビニル系モノマーの使用量が、10重量%よりも少ない場合には、どうしても水性媒体中における樹脂の分散安定性が悪くなる傾向があるので好ましくない。

たとえば、カルボキシル基含有ビニル系モノマー及びその他のビニル系モノマーとしては、上掲したものが挙げられる。ところで、前述したビニル変性ヒドロキシル基含有樹脂と、各種のカルボキシル基を含む重合性モノマーとの反応割合としては、前者樹脂：後者モノマーなる重量比で以て、20：80～90：10なる範囲内が適切である。

ビニル変性ヒドロキシル基含有樹脂との使用割合が、20重量%よりも小さい場合には、どうしても樹脂の持つ種々の特性を活かせない場合があるので好ましくないし、一方、当該樹脂の使用割合が90重量%よりも大きい場合には、どうしてもカルボキシル基の数が少なくなつて、得られる樹脂の自己分散性が不十分となり、ひいては水媒体中に分散化できなくなる場合が多々あるので、これまた、好ましくない。

上記したカルボキシル基含有ビニル系モノマーを含む、種々の重合性モノマーと、ビニル変性ヒドロキシル基含有樹脂との重合反応は、不活性有機溶剤中で、アゾビスイソブチロニトリルまたはベンゾイルパーオキサイドの如き、公知慣用の各種のラジカル重合開始剤を用いて、60～150℃程度の温度で以て行われる。

この反応を行う際の、上記した有機溶剤として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、アセトン、メチルエチルケトンもしくはジイソブチルケトンの如き各種のケトン類；またはトルエンもしくはキシレンの如き各種の芳香族炭化水素類などである。さらには、酢酸エチルもしくは酢酸ブチルの如き各種のエステル系溶剤類もまた、使用することが出来る。

本発明に於ける架橋粒子の製法は、上述したような各種のアクリルポリオール樹脂（VI-A）（自己分散性樹脂）と、ポリイソシアネート化合物（VI-B）（疎水性架橋剤）とを混合せしめたのちに、水性媒体中へ転相乳化せしめることのよって粒子内に疎水性架橋剤を内包させ、しかる後、粒子内で以て架橋を促進せしめることにより、目的とする架橋粒子を得るというものである。

本発明で用いるポリイソシアネート化合物（VI-B）としては、芳香族系、脂肪族系、脂環族系のポリイソシアネートであり、芳香族ポリイソシアネートとしては、炭素数6～30のものが、脂肪族ポリイソシアネートとしては、炭素数4～30のものが、脂環族ポリイソシアネートとしては炭素数8～30のものが好ましく、例えば、2, 4-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジベンジルジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネートや2, 6-トリレンジイソシアネート等のトリレンジイソシアネート、P-キシリレンジイソシアネートやm-キシリレンジイソシアネート等のキシリレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、2, 4-トリメチルヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、

リジンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネートジシクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン-2, 4(または2, 6)-ジイソシアネート等のメチルシクロヘキサンジイソシアネートなど、あるいはこれらのポリイソシアネートとエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリカプロラクトンポリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコールや、イソシアネート基と反応する官能基を有するポリエステル樹脂(油変性タイプを含む)、アクリル樹脂等、および水などとの付加物、あるいはビウレット体、イソシアネート間で反応させた多量体、あるいは2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート-ヘキサメチレンジイソシアネート等モル付加物、イソシアネートエチル(メタ)アクリレートなどのイソシアート基と共重合性不飽和基を有するビニル系モノマーを必須成分とする共重合体あるいは特開昭61-72013号公報に開示されているようなもの、あるいは、低級一価のアルコール、フェノール類、メチルエチルケトオキシム、ラクタムなどのブロック剤でブロック化されたものがその代表例として挙げられる。

これらのジイソシアネートは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の硬化性樹脂組成物を用いて得られる塗膜の色調の観点からは、使用するポリイソシアネート化合物としては、無黄変型ポリイリシアネート類が好ましく、例としては次のものが開示される。

1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどの脂肪族系ポリイソシアネート:イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2, 4(又は2, 6)-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,

4' -ジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンなどの脂環族系ポリイソシアネート、及びこれらの前記誘導体(付加物も含む)が挙げられる。なかでも、耐候性、工業的入手の容易さから、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート(以下HMDIと称す)、イソホロンジイソシアネート(以下IPDIと称す)及びこれらの前記誘導体(付加物も含む)が挙げられる。

ポリイソシアネート化合物は室温でも基体のポリオール類と反応するために貯蔵安定性に劣り、しかも取扱いが煩雑となり、安全衛生的にも好ましくないという問題を有しているので、該ポリイソシアネート化合物はブロック型が好ましい。

ブロック型ポリイソシアネート(以下高分岐ブロックポリイソシアネートと称することもある)は、前記ポリイソシアネートと多価アルコールを反応させるだけでも得られるが、更に好ましくはジイソシアネートと多価アルコールを反応させた後、イソシアネートの環状3量化、言い替えるとイソシアヌレート化することにより得られる。

この場合の多価アルコールとしては、3価以上のアルコールが好ましく、低分子量多価アルコールとしては例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン、1, 1, 7-トリメチロールヘプタン、1, 2, 7-トリメチロールヘプタン、ペンタエリスリトールなどがある。高分子量多価アルコールとしては、脂肪族炭化水素ポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリエステルポリオール類、及び末端に複数の水酸基を有するエポキシ樹脂類が挙げられる。

脂肪族炭化水素ポリオール類としては例えば、末端水酸基化ポリブタジエンやその水素添加物等が挙げられる。またポリエーテルポリオール類としては例えば、グリセリンやプロピレングリコール等の多価アルコールの単独または混合物に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドの単独または混合物を付加して得られるポリエーテルポリオール類、ポリテトラメチレングリコール類、更にアルキレンオキサイドにエチレンジアミン、エタノールア

ミン類などの多官能化合物を反応させて得られるポリエーテル類を媒体としてアクリルアミド等を重合して得られる、いわゆるポリマー・ポリオール類等が含まれる。

ポリエステルポリオール類としては、多塩基酸の単独または混合物と、多価アルコールの単独または混合物との縮合反応によって得られるポリエステルポリオール樹脂類及び例えば $\epsilon$ -カプロラクトンを多価アルコールを用いて開環重合して得られるようなポリカプロラクトン類が挙げられる。

上記多塩基酸としては、例えば（無水）フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロ（無水）フタル酸、ヘキサヒドロ（無水）フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ（無水）フタル酸、3-メチルヘキサヒドロ（無水）フタル酸、3-メチルテトラヒドロ（無水）フタル酸、（無水）トリメリット酸、（無水）ピロメリット酸、（無水）ヘット酸、（無水）ハイミック酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、（無水）コハク酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ダイマー酸、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル等が挙げられる。

上記多価アルコールとしては、1分子中に2個以上のアルコール性又はフェノール性水酸基を有する化合物であり、具体的には、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ペンタンジオール、シクロヘキサンジメタノール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ブチレンジグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ネオペンチルグリコール、ソルビトール、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ビスフェノールA、ビスフェノールF等が挙げられる。

エポキシ樹脂類としては、例えばノボラック型、 $\beta$ -メチルエピクロ型、環状オキシラン型、グリシジルエーテル型、グリコールエーテル型、脂肪族不飽和化合物のエポキシ型、エポキシ化脂肪酸エステル型、多価カルボン酸エステル型、

アミノグリシジル型、ハロゲン化型、レゾルシン型等のエポキシ樹脂類が挙げられる。

これらのポリオールの中で好ましいものは、上記の低分子量多価アルコール及び1分子中の水酸基数3～8のポリエーテルポリオール、脂肪族炭化水素ポリオール、ポリエステルポリオールであり、特に好ましいのはポリエステルポリオールである。これらは、単独で使用しても、2種以上の併用でもよい。脂肪族・脂環族ジイソシアネートと多価アルコールは50～200℃、好ましくは50～150℃で反応させる。この際溶剤を用いても良いが、イソシアネートに不活性な溶剤を用いた方がよい。かかる不活性有機溶剤としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素系、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系、エステル系、ケトン系等の单一、又は、混合溶剤が用いられる。これらの溶剤は水分を含有していることがあるので必要に応じて脱水しておくことが好ましい。この反応はイソシアヌレート化反応後に行うことも出来るが、好ましくは、イソシアヌレート化反応に先立ち行う。

イソシアヌレート化反応には通常触媒が用いられる。ここで用いられる触媒は、一般に塩基性を有するものが好ましく、例えば第4級アンモニウム塩やそれらの有機弱酸塩、アルキルカルボン酸のアルキル金属塩、金属アルコラート、アミノシリル基含有化合物等がある。触媒濃度は、通常、イソシアネート化合物に対して210 ppm～1.0%の範囲から選択される。

反応は溶媒を用いても、用いなくてもよい。溶媒を用いる場合は、イソシアネート基に対して不活性な溶媒を用いるべきである。反応温度は通常20～160℃、好ましくは40～130℃である。反応終点は用いる多価アルコールにより異なるが、収率が概ね30%以上となる。反応が目的の収率に達したならば、例えば、スルホン酸、磷酸、磷酸エステル等により触媒を失活させ、反応を停止する。

未反応物ジイソシアネート及び溶剤を除去しイソシアヌレート構造を有する高分岐ポリイソシアネートの25℃における粘度は0.5～300Pasが好まし

い。粘度が300Pasを越えると塗膜外観に悪影響を及ぼす場合があり、0.5Pas未満であれば、本発明で規定するポリイソシアネート平均官能基数の範囲が得にくい。

高分岐ブロックポリイソシアネートを得るために用いられるブロック剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、o-イソプロピルフェノール、p-tert-ブチルフェノール等のブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、ノニルフェノール、ジノニルフェノール、スチレン化フェノール、オキシ安息香酸エステル、チモール、p-ナフトール、p-ニトロフェノール、p-クロロフェノール等のフェノール系；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ベンジルアルコール、フェニルセロソルブ、フルフリルアルコール、シクロヘキサンノール等のアルコール系；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等の活性メチレン系；ブチルメルカプタン、チオフェノール、tert-デシルメルカプタン等のメルカプタン系；ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、アニリン、カルバゾール等のアミン系；アセトアニリド、アセトアニシジド、酢酸アミド、ベンズアミド等の酸アミド系； $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタム、 $\beta$ -プロピオラクタム等のラクタム系；コハク酸イミド、マレイン酸イミド等の酸イミド系；イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール等のイミダゾール系；尿素、チオ尿素、エチレン尿素等の尿素系；N-フェニルカルバミン酸フェニル、2-オキサゾリドン等のカルバミド酸塩系；エチレンイミン、ポリエチレンイミン等のイミン系；ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、シクロヘキサンオキシム等のオキシム系；重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸カリウム等の重亜硫酸塩系等があり、これらを単独あるいは、混合して用いてもよい。

これらの内、好ましいのは、フェノール系、ラクタム系、アルコール系、オキ

シム系であり、特にノニルフェノール、スチレン化フェノール、オキシ安息香酸エステル、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、 $\epsilon$ -カプロラクタムが好ましい。

低温焼き付け（140℃以下）が要求される場合は、特にオキシム系のブロック剤が最も好ましい。

上記の様なブロック剤と高分岐ポリイソシアネートを反応させ高分岐ブロックポリイソシアネートを得ることが出来る。イソシアネートとブロック剤との反応は溶剤の存在の有無に関わらず行うことが出来る。溶剤を用いる場合、イソシアネート基に対して不活性な溶剤を用いる必要がある。

ブロック化反応に際して、錫、亜鉛、鉛等の有機金属塩及び3級アミン等を触媒として用いてもよい。反応は、一般に-20～150℃で行うことが出来るが、好ましくは0～100℃である。100℃を越えると副反応を起こす可能性があり、他方、あまり低温になると反応速度が小さくなり不利である。

本発明で使用するブロックポリイソシアネートは、一分子当たりのブロックイソシアネート平均官能基数が4.5～10、好ましくは5～8である。

ブロックポリイソシアネートのブロックイソシアネート平均官能基数とはブロックポリイソシアネート1分子が統計的に有するブロックイソシアネート官能基の数であり、ブロック化前のポリイソシアネートの数平均分子量とイソシアネート濃度（%）から前記数式（1）で算出出来る。

前記した疎水性架橋粒子として用いられるポリイソシアネート化合物として特に代表的なものは、トリメチロールプロパン（TMP）アダクト・プレポリマーに代表されるような各種のトルエンジイソシアネート（TDI）系ポリイソシアネート類；TMPアダクト・プレポリマーに代表されるような各種のヘキサメチレンジイソシアネート（HMDI）系ポリイソシアネート類；またはピュレット・タイプとしてのHMDI系ポリイソシアネート類ないしはイソシアヌレート・プレポリマーとしてのHMDI系ポリイソシアネート類；イソシアヌレート・プ

レポリマーとしてのイソホロンジイソシアネート（IPDI）系プレポリマー類；TMPアダクト・プレポリマーに代表されるような各種のキシリレンジイソシアネート（XDI）系ポリイソシアネート類；あるいは4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）系ポリイソシアネート類などである。

前記疎水性架橋粒子としてエポキシ樹脂を併用する事もできる。特にその代表的なもののみを例示するにとどめれば、油化シェル（株）製のビスフェノールAタイプのものである、「エピコート828もしくは1001」；アデカ・アガス（株）製のエポキシ化ポリブタジエン；ダウ・ケミカル社製のフェノール・ノボラック型エポキシ樹脂たる「DEN431、438、XD-7818もしくはXD-7855」ないしは「DER331」；または旭化成化学工業（株）製のクレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂たる「ECN268、273、280、285もしくは299」；あるいは多官能グリシジルアミン類または多官能グリシジルエーテル類などである。

さらには、この種のエポキシ化合物として、（メタ）アクリル酸グリシジルを共重合せしめて得られるグリシジル基含有共重合体類もまた、使用できる。

本発明において、ポリイソシアネート化合物を用いて生成するウレタン結合は、他のエーテル結合やエステル結合に比して、とりわけ、耐薬品性、耐加水分解性ならびに諸物性などに優れた性能を引き出すことが可能である処から、本発明の態様は、特に望ましいものである。

本発明にかかるアクリルポリオール樹脂（VI-A）およびポリイソシアネート化合物（VI-B）は、本発明の硬化性樹脂組成物主成分を構成し、塗料の原料として用いられる。ポリイソシアネート中のイソシアネート基又はブロックされたイソシアネート基と水酸基含有樹脂中の水酸基との当量比は、必要とする塗膜物性により決定される。

本発明における低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物を用いて得られるアクリルポリオール樹脂（VI-A）とポリイソシアネート化合物（VI-B）との配合比は塗膜性能の観点からOH/NCO=1/0.5~

1/1. 5 (当量比) になる様に配合するのが好ましい。就中、OH/NCO=1/0.7~1/1.2 (当量比) の範囲内にあるのが好ましい。OH 1 当量に対してNCO が 0.5 当量以下であると伸展性、耐候性、耐溶剤性、耐汚染性など所定の塗膜物性が出ないし、1.5 当量以上であると塗膜物性は得られるが高温度下で発砲し易くなるとか、塗料価格が高くなるといった点で好ましくない。

本発明の硬化性樹脂組成物は、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル (メタ) アクリル酸エステル組成物 (a) を用いて得られるアクリルポリオール樹脂 (VI-A) 20~90 重量部およびポリイソシアネート化合物 (VI-B) 5~50 重量部を必須成分として含有する。ただし、(VI-A) と (VI-B) の合計は 100 重量部を越えない。

アクリルポリオール樹脂 (VI-A) が 20 重量部未満では水分散性を担う親水性部分の量が不足し水分散安定性が低下し、90 重量部を越えると作業性及び水分散性が悪くなり、好ましくない。ポリイソシアネート化合物 (VI-B) が 5 重量部未満では硬化が不十分となり、一方、50 重量部を越えると硬化塗膜が硬くなり過ぎ、又は脆くなるため、好ましくない。

アクリルポリオール樹脂 (VI-A) とポリイソシアネート化合物 (VI-C) との使用比率は、アクリルポリオール樹脂 (VI-A) 40~90 重量%に対して、ポリイソシアネート化合物 (VI-B) 60~10 重量%である。アクリルポリオール樹脂 (VI-A) の使用比率が、40 重量%よりも少ないと、ポリイソシアネート化合物同士の自己縮合反応が増し、塗膜が脆くなり、例えばポリオレフイン系樹脂成形品用の塗料としては適当ではなくなる。一方、アクリルポリオール樹脂 (VI-A) の使用比率が 90 重量%よりも多くなると、架橋が不十分となり、耐溶剤性及び耐候性が低下する。好ましいアクリルポリオール樹脂 (VI-A) の使用比率は 60~80 重量%であり、従って、好ましいポリイソシアネート化合物 (VI-B) の使用比率は、20~40 重量%である。ポリイソシアネート化合物 (VI-B) が 20 重量%未満では硬化が不十分となり、どうしても分子

間架橋密度が低くなり、その結果、この架橋粒子を用いた特性が、充分に、発揮され得ないという事態に陥り易い。一方、40重量%を越えると硬化塗膜が硬くなり過ぎ、転相乳化が困難となったり、あるいは、全く、不可能になったりすることが多々あるので、いずれの場合も好ましくない。

本発明は、基本的には、それぞれ、カルボキシル基及び架橋性官能基を有するアクリルポリオール樹脂（VI-A）と、ポリイソシアネート化合物（VI-B）（疎水性架橋剤）との混合物を、水性媒体中に分散し、架橋せしめることから成る、架橋粒子の製法を、あるいは、架橋したウレタン-尿素粒子を分散させた水中で、少なくとも低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物を含む、重合性エチレン系不飽和化合物を重合せしめて得られる、ウレタン-尿素/エチレン系樹脂複合型架橋粒子の製法を提供しようとするものであるし、併せて、かくして得られる、種々の架橋粒子を、必須の被膜形成性樹脂成分として、含有することから成る塗料をも提供しようとするものである。

ここにおいて、本発明で用いられる、特定の架橋粒子は、まず、カルボキシル基及び架橋性官能基を有するアクリルポリオール樹脂（VI-A）と、ポリイソシアネート化合物（VI-B）（疎水性架橋剤）との混合物を、水性媒体中に分散し、架橋せしめることによって得られる。

すなわち、特定の架橋粒子を製造する際に用いられる、上記したアクリルポリオール樹脂（VI-A）とは、親水セグメントであるカルボキシル基と、ポリイソシアネート化合物（VI-B）（疎水性架橋剤）と反応し得る架橋性官能基とを併有する、いわゆる、自己水分散性樹脂であって、有機連続相（O）に、水を加えていくことにより、転相乳化せしめて、O/Wの非連続相を形成するという樹脂を指称するものである。

この点に関し、水溶性樹脂とは、基本的に異なる特性を持つものである。また、このような自己水分散性樹脂は、有機相から水相へ、転相乳化という物理化学的な現象を伴い、水性媒体中において、O/Wの粒子を形成する能力を持っており、

その際に、疎水性の物質を、粒子内に取り込むことが可能なものである。

本発明は、こうした自己水分散性樹脂の特性を利用し、ポリイソシアネート化合物（VI-B）（疎水性の架橋剤）を、自己水分散性樹脂と共に、水性媒体中へ転相乳化することにより、粒子内に該架橋剤（VI-B）を取り込み、しかる後、架橋反応を進行させることにより、従来にない、高架橋の粒子を提供しようと/orするものである。

さらに、かかる架橋粒子を、必須成分として含む形の塗料は、非常に優れた耐食性塗膜を与えることとなる。

当該アクリルポリオール樹脂（VI-A）が、水溶性樹脂であると、疎水性架橋剤を核として粒子を形成するために、水性媒体中での安定性が不十分となり、架橋反応を進行させる途中でゲル化し易くなる。あるいは、経時的にゲル化するという傾向がある。

本発明の製法によって得られる架橋粒子は、当該アクリルポリオール樹脂（VI-A）（自己分散性樹脂）と、ポリイソシアネート化合物（VI-B）（疎水性架橋剤）とを混合せしめた後に、塩基性物質が加えられ、水性媒体中に分散化せしめられる。

ここにおいて用いられる塩基生物質としては、揮発性の3級アミン類の使用が望ましく、これに対して、無機の塩基性化合物は、塗膜中に残留して、耐水性を悪くする傾向があるので、好ましくない。

上記したアミン類として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、トリメチルアミンもしくはトリエチルアミンの如き、各種のアルキルアミン類；ジメチルアミノエタノール、ジエタノールアミンもしくはアミノメチルピロパノールの如き、各種のアルコールアミン類；またはモルホリンの如き、各種の環式アミン類などである。

次いで、水性媒体中に分散化せしめたのち、必要に応じて、脱溶剤せしめてから、ここにおいて、まず、ポリイソシアネート化合物を含有せしめた場合には、

50～60℃で1時間程度の加熱を、また、エポキシ樹脂を併せて含有せしめた場合には、80℃程度で1～2時間程度の加熱を行って、架橋を促進せしめ、かかる後、脱水を行って、所望の固形分を持った架橋粒子含有水分散液を得ることが出来る。

また、本発明においては、ウレタン／アクリル樹脂複合型架橋粒子として、次のようなタイプのものも使用することが出来る。すなわち、1) まず、別途に、架橋ウレタン粒子水分散体を調製し、2) 次いで、該水分散体中に、ラジカル開始剤の存在下に、本発明にかかる低重合性ビニル系単量体を滴下して重合せしめること（いわゆる、シード重合と称される重合法である。）によって得られるようなタイプのものである。

ここにおいて、架橋ウレタン粒子の水分散液を得るという手法には、大略、3つのものがある。当業者にとっては、いずれもが公知の技術であり、したがって、概略を述べるのみにとどめるが、そのうちの一つは、分子末端にイソシアネート基を有するポリイソシアネート・プレポリマーを、乳化剤及び／又は保護コロイド用水溶性樹脂の存在下で乳化せしめたのち、架橋剤としてのポリアミン類などを加えて、末端イソシアネート基を架橋化せしめ、かくして、目的とする架橋粒子を得るというものである。

第2番目の方法としては、分子末端にイソシアネート基を有するポリイソシアネート・プレポリマー分子中に、アニオン性、カチオン性又はノニオン性のいずれかの親水性基をペンダントさせておくことにより、乳化剤などの補助剤類を用いること無く、プレポリマー自身を自己乳化せしめたのちに、上記と同様に、架橋剤たるポリアミン類などを加えて、架橋粒子化せしめるというものである。

第3番目の方法としては、上記した第2番目の方法と同様のプレポリマーと、疎水性ポリイソシアネート化合物とを混合せしめてから、これらを水性媒体中に転相乳化せしめ、粒子内にこの疎水性ポリイソシアネート化合物を内包せしめたのちに、架橋剤たるポリアミン類などを加えて、架橋粒子化せしめるというものである。

これらのうちの、第2番目と第3番目との両方法においては、勿論、補助剤類を併用しても差し支えが無いが、後々のことを考慮すると、かかる併用の無いことに越したことは無い。

のことから、本発明にあっては、乳化剤などの、いわゆる補助剤類の併用しない、第2・第3番目の方法によって得られる架橋ウレタン粒子の水分散体を使用するのが、望ましいケースが多いと言えよう。

架橋ウレタン粒子水分散体をシードにして、本発明にかかる低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）メタアクリル酸エステル組成物を始めとする重合性ビニル系単量体を重合せしめる工程において、特徴的な部分は、シード体として、架橋ウレタン水分散体を使用することに存する訳であり、勿論、ビニル系単量体の重合法は、従来公知の手法がそのまま用いられる。

ラジカル開始剤としては、水溶性と油溶性との、いずれのものでも使用することが出来るが、就中、水溶性のラジカル開始剤の使用の方が、簡便であるし、しかも、得られる複合樹脂水分散体の分散安定性にも寄与し得るという点から、望ましいものであると言える。

架橋ウレタン樹脂固形分（GU）と、重合性ビニル系単量体（VM）との重量比としては、 $0/100 < GU/VM < 100/0$ なる範囲内が可能では有るもの、乳化剤などの補助剤類の使用を、一切、欠如する場合にあっては、用いられるゲル・ウレタンのゲル密度（架橋密度）ならびに分散安定性にもよるが、一般には、 $20/80 < GU/VM < 100/0$ なる範囲内が適切である。

しかし、複合化の主たる目的が、これら上記の架橋ウレタン樹脂（GU）と、重合性ビニル系単量体（VM）に基づく重合体との、両樹脂の特性を併せ有するような形で以て、悉く発現せしめることに有る処から、こうした両樹脂の諸特性をそれなりに発現せしめる為には、いずれの場合にあっても、 $10/90 < GU/VM < 90/10$ なる範囲内、好ましくは、 $25/75 < GU/VM < 75/25$ なる範囲内が適切であり、特に推奨される。

重合性ビニル系单量体は、反応温度条件下に保持されたシード系に滴下してもよく、あるいは、予めシード粒子中に重合性ビニル系单量体を膨潤吸収させておき、これを反応温度条件下に保持された系中に滴下してもよい。

かかる滴下は重合に伴う反応熱を制御するのが主たる目的である処から、滴下方法としては特に限定されるものでは無い。

かくして得られる、架橋ウレタン樹脂／ビニル系樹脂複合型水分散体において、多官能性ビニル系单量体を併用した場合には、両樹脂のネットワークが、互いに、絡み合った形の、いわゆるIPNの形態を為すものとなり、一層、優れた耐溶剤性、耐薬品性ならびに高張力などを有するものとなる。

ところで、本発明においては、上記した如き特性を有する架橋粒子を必須の被膜形成性樹脂成分として含有する塗料から、とりわけ、耐蝕性などに優れた塗膜が形成される訳であるが、本発明者らは、これをゲル粒子造膜法と呼ぶことにする。

すなわち、本発明は、被塗装面、たとえば、金属表面に液状塗剤（液状塗料）を塗布し、乾燥せしめて、耐蝕性金属被覆膜ないしは耐蝕性装飾金属被覆膜を形成せしめるに当たり、液状塗剤として、1ミクロン（ $\mu\text{m}$ ）以下の粒子径を有する上記の架橋粒子を必須の被膜形成性樹脂成分として、とりわけ、50重量%よりも多く含む塗剤を使用し、100～350℃程度の温度で、必要な時間、加熱処理せしめて、被膜を形成せしめることから成る、耐蝕性金属被覆膜の形成方法を、すなわち、ゲル粒子造膜法を提供しようとするものである。

つまり、当該ゲル粒子造膜法なるものは、架橋粒子の設計水準により、架橋粒子同士が相互に架橋し、連続皮膜化せしめることが可能であること、あるいは、架橋剤を併用して粒子／粒子間を架橋化させ、連続皮膜化せしめることもまた、可能であること、さらには、架橋剤として、従来の造膜法では、およそ、問題のあった、メラミン樹脂系硬化剤を併用しても、何らの不都合を、ひいては、何らの問題をも発生することの無いものとなることを見い出し、本発明を完成させる

に到ったものである。

要するに、酸類やアルカリ類などの種々の薬品類に対して強い結合から成り、加えて、溶剤類に対してもまた、膨潤しにくい程度に架橋した架橋粒子を以て被膜形成性樹脂の主成分とすることにより、粒子間を繋ぐ架橋結合が、メラミン樹脂系硬化剤を使用した時に生成する、メチレンエーテル結合などの、いわゆる耐薬品性に弱い結合であっても、該結合が架橋粒子により四方から保護されたために、薬品類による直接の攻撃を受けにくくなり、ひいては、分解などの問題の発生をも抑制するという卓効を奏することが出来たものである、と推定される。

さらに、付言するならば、当該架橋粒子は、まさしく、ゲル化（架橋）した巨大分子量を持った、独特なる一分子化合物である。概算的に表現すると、 $1\text{ }\mu\text{m}$ なる大きさの一分子化合物粒子の分子量は、少なくとも $300,000,000$ になろう。

無論のことながら、従来における、塗料の形態で使用される被膜形成性樹脂としては、いわゆるプレポリマーのレベルであり、その分子量としては、高いと言えるものでも、精々、 $10$ 万程度のものである。

これを架橋造膜せしめて、充分に高分子量の架橋ゲル・フィルムと為すに必要な化学結合の生成数に比して、巨大分子量の架橋粒子から出発するという、本発明のゲル造膜法では、ケタ違いに少ない化学結合の発生数で充分であること、つまり、 $3$ 億当たり $1$ 個の発生数で以て、連続した架橋ゲル皮膜が形成されるし、したがって、生成する皮膜の分子量は、途方もないレベルにまで、到達することとなる。

換言すれば、巨大分子から出発する、この種のゲル粒子造膜法は、造膜に際して必要になる化学結合の発生数が、実質的に、従来法と比べて、非常に少なくて良いということになる。

このことは、化学結合を惹起するに必要な条件としての、たとえば、温度なり、時間なりが、あるいは、触媒の使用量なりが、悉く、低減化され、あるいは短縮されるということであり、特に、架橋剤を併用する場合にあっては、その使

用量が、一層、削減化され得るということである。

このこともまた、本発明の大きな特徴点の一つである。

本発明における、前記した液状塗剤（液状塗料）の構成にあって、当該架橋粒子は、フィルム形成性樹脂成分（被膜形成性樹脂成分）として50重量%よりも多く含むようにすることが望ましい。

50重量%未満であっても、それなりの効果は発揮されるものの、勿論、充分であるとは言えないからである。好ましくは、70重量%以上である。

光沢のある平滑なる塗面を得るためにには、その粒子径が1μm以下であることが、是非とも、必要であり、しかも、これが小さいほど、好ましいと言える。また、ウレタン結合という特定の化学結合を有するものであることが、得られる塗膜を硬くて韌性のある、強韌なるものとするので望ましい。

粒子中に、それぞれ、水酸基、カルボキシル基もしくはグリシジル基又はウレタン結合などの、いわゆる活性原子団（極性基）を持たせることによって、ゲル粒子同士の自己架橋化せしめ、あるいは、硬化剤（架橋剤）との併用の形で、粒子間を架橋化せしめることによって、ここに、連続した皮膜を形成せしめることが出来る。

こうした架橋化反応は、通常、強制加熱下で誘起され、そして、完結する。

架橋化反応に関与する反応性活性基（反応性極性基）の種類にもよるが、適切なる時間内に処理する為には、100℃以上、好ましくは、120℃以上であることが、是非とも必要である。

当該反応性活性基（反応性極性基）がビニル結合の如き、各種の不飽和結合であれば、紫外線や電子線などの、いわゆる放射線の照射によってもまた、架橋化が起こる処から、加熱の必要こそ無いが、粒子同士の接近融着を促進させて反応をし易くする為にも、加熱をするのが望ましい。

硬化剤を併用する場合には、かかる硬化剤として、メラミン樹脂、フェノール樹脂又はポリイソシアネート化合物の如き、各種の化合物が使用できるが、加熱や曝露などを通して淡色になる塗膜を得るためには、メラミン樹脂の使用が望ま

しい。

たとえば、水系塗料においては、水溶性ないしは水分散性のメラミン樹脂が挙げられるが、そのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、「M W 1 2 L F」〔三和ケミカル（株）製品〕、「ニカラック MW-30」〔日本カーバイド化学工業（株）製品〕又は「スミマール M-100C」〔住友化学工業（株）製品〕の如き、各種のヘキサメトキシメチルメラミンや、「スミマール M-40W」もしくは「スミマール M-30W」（同上）の如き、各種の遊離メチロール基を有するメトキシメチルメラミンなどである。

また、水／メタノール混合溶剤（重量比=35/65）による溶剤希釈率が20重量%以下なる、いわゆる疎水性メラミン樹脂を、それぞれ、水溶性樹脂により、あるいは、分散剤により、分散化せしめた形のメラミン樹脂も使用できるが、就中、ヘキサメトキシメラミン樹脂である。

そして、当該硬化剤の使用量としては、架橋粒子量に対して、1～25重量%なる範囲内、好ましくは、3～15重量%なる範囲内が適切である。架橋粒子及び上述したメラミン樹脂などに代表される硬化剤以外の被膜形成性樹脂成分として、反応性活性基（反応性極性基）を有する熱可塑性樹脂を併用することも出来るが、これらの反応性活性基含有熱可塑性樹脂の使用量としては、被膜形成性樹脂成分中に、30重量%以下、好ましくは、20重量%以下が適切である。

当該硬化剤成分以外の使用量が増えれば増えるほど、ゲル造膜本来の諸特性も損なわれるし、高耐食性という目的特性の発現効果もまた、損なわれて行くこととなる。

また、前掲した各種の架橋粒子の架橋間平均分子量が、300～2,000なる範囲内に在れば、該架橋粒子を必須成分とする、本発明の塗料の耐食性は、一層、好ましいものとなる。

ところで、ここにおいて言う架橋間平均分子量とは、配合樹脂（疎水性架橋剤をも含む。）それぞれにおいて、架橋に関する官能基の1個当たりの平均分子量を求め、加重平均化を行った形の値で以て示すものである。

なお、この際の該架橋粒子の造膜温度としては、100℃以下が望ましい。

かかる造膜温度は、造膜助剤として各種の溶剤類を使用してもなお、100℃よりも高い熱を加えないと、造膜しないような架橋粒子であれば、本発明の目的の一つである、耐食性に優れた塗膜を得ることが困難となる処から、組成上、あるいは、架橋密度などの面からも、かかる造膜温度としては、100℃以下となるように設計すべきである。

また、架橋間平均分子量が300未満である場合には、つまり、粒子内の架橋密度が極めて高い場合には、どうしても造膜温度に影響を及ぼし、粒子間の融着又はフィルム形成化（被膜形成化）が難しくなり、塗膜としての諸特性が損なわれる処から好ましくない。

一方、架橋間平均分子量が3,000を超えて余りに大きくなると、つまり、粒子内の架橋密度が小さくなると、どうしても粒子が溶剤に対して膨潤し易くなり、ひいては耐溶剤性が低下するようになる処から、これまた好ましくない。

本発明の塗料にあっては、勿論、当該塗料の必須成分たる架橋粒子内に、顔料を内包せしめることも可能である。顔料を架橋性粒子内に内包せしめることによって、これまで、依然として問題となって来ている、顔料の分散性や色分かれなどの、悉くの欠点を排除して、本発明は、こうした種々の問題からも解放されるというメリットを有するものである。

特に、水系においては、良好なる分散剤が無く、専ら、水溶性樹脂で以て分散化せしめて、こうした形での顔料を添加し、内包せしめるという方法が採られている。これに対して、本発明は、所望により、架橋粒子内に顔料を、そのままの形で、内包せしめることが出来るし、そうすることによって、各種の顔料の表面状態による影響をキャンセルすることが出来、しかも、架橋構造をとった粒子で以て顔料を覆っているために、そこに含まれる溶剤類によって粒子が膨潤したり、溶解したりすることが無い処から、顔料が離脱するといふことも無く、優れた分散性、そして安定性を示すというメリットもまた、生まれる。

具体的な製法としては、前述した当該アクリルポリオール樹脂（VI-A）（自

己水分散性樹脂) と顔料とを、公知慣用の方法、たとえば、三本ロールやペイント・コンディショナーなどの種々の装置を用い、練り合わせることによってミル・ベースを作製し、次いで、これに、前述したポリイソシアネート化合物 (VI-B) (疎水性架橋剤) を混合せしめてから、アミン類を添加して、水性媒体中に分散化せしめる。

かかる後、架橋を促進化せしめることによって、架橋粒子内に顔料が内包された、目的とする水性分散体が得られるという、大略、このような手段、工程により行われる。かくして、目的とする顔料内包の水性分散体が得られる。

こうした方法は、自己水分散性樹脂を使用し、転相乳化によって粒子を生成する場合に、特に有効であり、公知慣用の方法たる、たとえば、乳化重合あるいは非水重合(非水分散重合)などの方法を用いたのでは、このような顔料のカプセル化は頗る困難である。

ここにおいて、使用される顔料として特に代表的なもののみを例示するにとめれば、二酸化チタン(例えば、タイペークCR-95(チバガイギー製の酸化チタン顔料) )、酸化鉄、ベンガラ、モリブデン酸鉛、酸化クロム、クロム酸塩もしくはカーボン・ブラックの如き、各種の無機系顔料類; またはフタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン等のフタロシアニン顔料、カルバゾール・バイオレット、アントラピリミジン・イエロー、フラバンスロン・イエロー、イソインドリン・イエロー、インダスロン・ブルーもしくはキナクリドン・バイオレット、キナクリドン系赤、アゾ顔料、アントラキノン顔料等の各種有機系顔料類などである。

また、以上に述べて来た架橋粒子は水系のものであったが、非水重合(非水分散重合)などの方法によって得られる、いわゆる非水系の架橋粒子に比して、本発明で扱う架橋粒子は、組成上の適用範囲も広く、しかも、製造上のプロセスも容易である。

本発明の架橋粒子は、たとえば、ブタノールやメチルエチルケトンなどのよう

な、種々の極性有機溶剤類中へは、容易に、移行せしめることが出来る。この場合に、逆中和せしめることによって、カルボン酸塩類からカルボン酸類の形に戻すことが出来るし、そうすることによって、さらに一層、移行は容易となる。

このようにして、本発明においては、水系の架橋粒子を、溶剤系で使用することもまた、可能となる。ただし、若干ながら、分散安定性が、水系に比して劣るという傾向が認められる処から、本発明の架橋粒子の製法ならびに該架橋粒子を用いて得られる塗料には、むしろ、水系での用途にマッチしたものである、とさえ言えよう。

本発明にかかる塗料は、上記硬化性樹脂組成物を主成分とし、該樹脂を水に溶解もしくは分散せしめることによって得られるが、必要に応じて、従来より塗料の分野において使用されている種々の添加剤、例えば、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、着色顔料、体质顔料、メタリック顔料、アルミニウム粉末、パールマイカ粉末、タレ止め剤又は沈降防止剤、レベリグ剤、分散剤、消泡剤、帯電防止剤、硬化触媒、流動調整剤、セルロースアセテートブチレート、シンナーなどの公知慣用の添加剤を慣用量にて適宜配合して、二液型塗料または一液型塗料組成物を調製することができる。また、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂など他の樹脂あるいは高分子化合物のうち相溶性のあるものを本発明の効果を減じない範囲内で併用することも出来る。かくして得られる塗料は、スプレー塗料、ローラー塗料、刷毛塗料など公知慣用の方法で塗装することができる。なお、本発明の塗料用樹脂組成物は顔料を使用しないクリヤー塗料として、あるいは顔料を使用したエナメル塗料として用いることはいうまでもないことである。

本発明にかかる塗料の耐酸性は、他のポリオール樹脂や架橋剤（例えばメラミン樹脂）を更に併用しても、従来のポリオールとメラミン樹脂からなる塗料に比べ格段に優れた、実用上問題ない耐酸性を実現することができる。本発明にかかる塗料で、他のポリオール樹脂及びメラミン樹脂を併用するに当たり、本発明の硬化性樹脂組成物の含有率はこれらとの合計樹脂固形分中 10 重量%以上、好ま

しくは25重量%以上でかつ、メラミン樹脂は30重量%以下、好ましくは20重量%以下であることが好ましい。

本発明の硬化性樹脂組成物が10重量%より少なくなったり、メラミン樹脂が30重量%より多くなると耐酸性が向上できないので好ましくない。

本発明の硬化性樹脂組成物には、なかでも、暴露中の光沢保持とか高伸展性機能の維持などの耐候性を一段と向上させるために紫外線吸収剤／ヒンダートアミン系光安定化剤=40～60／60～40（固形分比）から成る混合物を硬化性オリゴマー（（共）重合体）（a）の固形分に対して0～10wt%の範囲内で使用するのが好ましい。その際添加量が10wt%以上であると、塗料価格が高くなる上に、低温時に結晶として析出したり、耐水性の低下をきたしたり、樹脂溶液が着色したりするので余り好ましくない。紫外線吸収剤とヒンダートアミン系光安定剤との混合比は前記した配合比の範囲外でもある程度、有効性は認められるが、前記した混合比の範囲が最も優れた有効性を示す。

前記紫外線吸収剤としては公知のものが使用できるが、代表的なものを示せば、チヌビン900、チヌビン384、チヌビンP（以上、チバガイギー製）等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤や、サンドバー3206（サンド製）等のシュウ酸アニリド系紫外線吸収剤等を好ましく使用することができる。これらのものは、アクリルポリオールの共重合反応終了時もしくは塗料化時に所定量添加すればよい。一方T-17、T-37、T-38（いずれもアデカ・アーガス化学（株）製品）で例示される様なO-ヒドロキシベンゾフェノン基の如き紫外線吸収能を有する有機基と（メタ）アクリル酸基の様な共重合性のエチレン性不飽和基を同一分子中に有する反応紫外線吸収剤の場合には、所定量をアクリルポリオール樹脂（VI-A）成分の合成段階で同時に共重合して導入すればよい。

前記ヒンダードアミン系光安定剤の例としては、通常HALS（ハルス）と称されるピペリジン系のもので代表的なものとして、4-ベンゾイルオキシー-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ビス-（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン）セバケート、又はチヌビン144、292、765（いずれもチバ・ガイギー社

製品)、MARK LA-57、62、63、67、68 (=いずれもアデカ・アガス化学(株) 製品)、サノールLS292 (三共製) 及びサンドバー3058 (サンド製) 等のヒンダードアミン系光安定剤等を好ましく使用することができる。これらのものは、硬化性オリゴマー ((共)重合体) (a) の共重合反応終了時もしくは塗料化時に、所定量添加すればよいし、MARK LA-82、87、T-41 (いずれもアデカ・アガス化学(株) 製品) の如き、光安定化機能を有する有機基と (メタ) アクリル酸基の如き共重合性のエチレン性不飽和基を有するヒンダードアミン系化合物の場合には、所定量を硬化性オリゴマー ((共)重合体) (a) の合成段階で同時に共重合して導入すればよい。

さらに有効性を増すために、所望によって「スミライザーBHT」(住友化学工業(株) 製品)、「シーノックスBCS」(白石カルシウム(株) 製品)、「イルガノックス1010もしくは1076」(チバ・ガイキー社製品)、「ノクライザーTNP」(大内新興(株) 製品) または「アンチオキシダントKB」(西ドイツ国/バイエル社製品) などの如き周知慣用の酸化防止剤を併用することもできる。

硬化触媒としては、磷酸エステル、ドデシルベンゼンスルホン酸あるいはパラトルエンスルホン酸等の有機酸およびそのアミン塩と、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレート等のような有機スズ化合物およびそのキレート化合物等が挙げられる。

体质顔料としては、例えば、カオリンや、タルク、シリカ、マイカ、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。タレ止め剤又は沈降性防止剤としては、例えば、ベントナイト、ヒマシ油ワックス、アマイドワックス、マイクロジェル(例えば、MG100S (大日本インキ製))、アルミニウムアセテート等を好ましく使用することができる。

レベリング剤としては、例えば、KF69、Kp321及びKp301 (以上、信越化学製) 等のシリコン系の界面活性剤や、モダフロー (三菱モンサント製の表面調整剤)、BYK301、358 (ピックケミージャパン製) 等のシリコン系界面活性剤及びダイヤエイドAD9001 (三菱レイヨン製) 等を好ましく使用することができる。

分散剤としては、例えば、Anti-Terra U又はAnti-Terra P及びDisperbyk-101（以上、ピックケミージャパン製）等を好ましく使用することができる。消泡剤としては、例えば、BYK-0（ピックケミージャパン製）等を好ましく使用することができる。

シンナーとしては、従来公知の芳香族化合物、アルコール類、ケトン類、エステル化合物、もしくはこれらの混合物等を使用することができる。

帯電防止剤としては、例えば、エソカードC25（ライオンアーマー製）等を好ましく使用することができる。

本発明の塗料組成物の調製に際しては、上記アクリルポリオール樹脂（VI-A）、ポリイソシアネート化合物（VI-B）、及び必要に応じて硬化剤や顔料等の添加剤を混合し、サンドグラインドミルや、ポールミル、アトライター等の分散機によって均一に分散させることによって塗料用硬化性樹脂組成物が調製される。

本発明の硬化性樹脂組成物（塗料組成物）の塗装方法としては、まず、被塗装物に公知の脱脂洗浄処置、例えば、1, 1, 1-トリクロロエタン等の有機溶剤による脱脂洗浄や、アルカリ脱脂洗浄、酸洗浄、溶剤ワイプ等を施した後、また、必要に応じて、被塗装物に対する塗料の付着力を更に向上させるために、例えば、プライマックN0. 1500（日本油脂製）等のプライマーを塗布した後、本発明の塗料組成物を空気霧化塗装や、エアレス塗装等により直接塗装し、必要に応じて0.5～120分、好ましくは1～20分間セットした後、90～140℃、好ましくは100～120℃の低温で加熱硬化（焼付）させる。クリヤー塗料は、その下層を構成するベースコート塗料に対してウェットオンウェットで塗装してもよい。本発明においては、上記構成により、140℃以下の低温で加熱硬化させることができるので、ポリオレフィン系樹脂成形品にもダメージを与えることなく、優れた塗膜特性を有する塗膜を被覆させることができる。

プライマーを塗布する場合には、その膜厚は、乾燥後の膜厚として、一般に3～20μm、好ましくは5～15μmである。また、クリヤー塗料の膜厚は、乾燥後の膜厚として、一般に15～45μm、好ましくは20～35μmである。本発明の塗料組成物を用いた塗装方法としては、2コート1ペーク形、3コート2ペーク形等が挙げられる。ここで、2コート1ペーク形とは、上塗り塗装の塗装方法の一つであって、まず、顔料及び／又は金属粉末を多く配合したベースコート塗料を塗装し、次いでその上に透明なクリヤー塗料又は顔料分の少ないカラークリヤー塗料であるトップコートを塗装して、1度に焼付ける塗装方法である。上記2コート1ペーク形の塗装方法の場合には、ベースコート塗料は、通常の塗料組成物を使用し、トップコートには本発明の塗料組成物を使用することができる。3コート2ペーク形は、顔料、染料及び／又は金属粉末を配合した塗料を塗布して、焼付け、その上に更に顔料、染料及び／又は金属粉末を配合したベースコートを塗装し、次いで、その上に透明なクリヤー塗料又は顔料分又は染料分の少ないカラークリヤー塗料であるトップコートを塗装して、一度に焼付ける塗装方法である。

## VII.

以下に本発明のVIIについて詳しく説明する。

はじめに、本発明に係わる熱硬化性樹脂組成物の製造に使用する原料について説明する。

### (A) アクリル樹脂

アクリルポリオール樹脂 (VII-A) ((VII-A) 成分ともいう。) は、本発明のIに述べた低ラクトン変性ヒドロキシアルキル (メタ) アクリル酸エステル組成物 (a) からなる水酸基を有するアクリル樹脂である。

本発明に用いられる低ラクトン変性ヒドロキシアルキル (メタ) アクリル酸エステル組成物 (a) は、重合するとその主鎖が実質的にアクリル共重合体鎖からなるものであり、そのために硬化物の耐候性、耐薬品性、耐水性などを向上させる。

アクリルポリオール樹脂（VII-A）の分子量、水酸基価などにとくに限定はないが、強度、耐久性などの塗膜物性の点から、数平均分子量が好ましくは1,000～50,000、さらに好ましくは2,000～30,000である。また、水酸基価は、強度、耐久性などの塗膜物性の点から、10～300mg-KOH/g、さらに好ましくは30～150mg-KOH/gであるのが好ましい。このような（a）成分は1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

アクリルポリオール樹脂（VII-A）は、原料モノマーとして低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）の他に、例えば他の水酸基含有ビニルモノマーと、後述する官能基を導入するためのモノマーと、（メタ）アクリル酸誘導体などとの共重合により得ることができる。

#### 他の水酸基含有ビニルモノマー

アクリルポリオール樹脂（VII-A）の共重合成分として含まれる他の水酸基含有ビニルモノマーの具体例としては、本発明のIで例示したものが挙げられる。

アクリルポリオール樹脂（VII-A）に酸無水物基を導入するには、たとえば無水マレイン酸、無水イタコン酸などを共重合させればよく、エポキシ基を導入するには、たとえばグリシジル（メタ）アクリレートなどを共重合させればよく、カルボキシル基を導入するには、たとえば（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸を共重合させればよく、アミノ基を導入するには、1級アミノ基、2級アミノ基および3級アミノ基よりなる群から選ばれたアミノ基を含有するビニル系モノマーを共重合させればよい。

前記アミノ基含有ビニル系モノマーの代表的なものとしては、本発明のIで例示したものが挙げられる。

前記水酸基含有ビニルモノマーと共に重合可能なアクリル酸またはメタクリル酸誘導体にとくに限定はなく、その具体例としては、たとえばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ベンジ

ル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、 $\alpha$ -エチル（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、東亜合成化学工業（株）製のマクロマーであるAS-6、AN-6、AA-6、AB-6、AK-5など、（メタ）アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類などとリン酸もしくはリン酸エステル類との縮合生成物たるリン酸エステル基含有ビニル化合物、ウレタン結合やシロキサン結合を含む（メタ）アクリレートなどがあげられる。

アクリルポリオール樹脂（A）は、50%（重量%、以下同様）を越えない範囲で、主鎖にウレタン結合やシロキサン結合による部分を含んでいてもよく、また（メタ）アクリル酸誘導体以外のモノマーからの単位を含んでいてもよい。該モノマーにはとくに限定はなく、その具体例としては、前述の官能基を導入するためのモノマーのほか、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸、ビニルトルエンなどの芳香族炭化水素系ビニル化合物；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸の塩（アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩など）、それらと炭素数1～20の直鎖または分岐のアルコールとのジエステルまたはハーフエステルなどの不飽和カルボン酸のエステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ジアリルフタレートなどのビニルエステルやアリル化合物；イタコン酸ジアミド、クロトンアミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸ジアミド、N-ビニルピロリドンなどのアミド基含有ビニル化合物；メチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニルデン、クロロブレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン、フルオロオレフィン、マレイミド、ビニルスルホン酸などのその他のビニル化合物などがあげられる。

アクリルポリオール樹脂（A）の重合方法は一般的の重合方法が用いられるが、合成の容易さの点からアゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系ラジカル開始剤

を用いた溶液重合がとくに好ましい。分子量はn-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタンなどの連鎖移動剤の使用または反応温度を変えることにより調節することができる。

(B) アルコキシリル基含有アクリル共重合体

本発明に用いられる上記のアルコキシリル基含有アクリル共重合体 (VII-B) ( (VII-B) 成分ともいう。) の一つは、下記一般式 (VII-2) :



(式中、R<sup>1</sup> は炭素数1～10のアルキル基、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれた1価の炭化水素基、a は置換基の数で0、1または2の整数を示す)

で示される基を1分子中に少なくとも1個、好ましくは2個以上有するアルコキシリル基含有アクリル共重合体である。

本発明に用いられるアルコキシリル基含有アクリル共重合体 (VII-B) の他の一つは、上記一般式 (VII-2) で示される基を1分子中に、末端又は側鎖に少なくとも1個、好ましくは2個以上有し、且つ酸無水物基、エポキシ基、アミノ基およびカルボキシリル基から選ばれた1種以上の基を有するアルコキシリル基含有アクリル共重合体である。

一般式 (VII-2) 中、R<sup>1</sup> は、さらに好ましくは炭素数1～4のアルキル基である。該炭素数が10を超えたR<sup>1</sup> がアルキル基以外のたとえばフェニル基、ベンジル基の場合には、アルコキシリル基の反応性が低下する。R<sup>1</sup> の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基などが挙げられる。R<sup>2</sup> の1種である炭素数1～10のアルキル基としてはR<sup>1</sup>と同様の基が挙げられ、アリール基としては、たとえば、フェニル基、トリル基、キシリル基などが挙げられ、アラルキル基としては、例

えば、ベンジル基などが挙げられる。

共重合体（VII-B）は、その主鎖が実質的にアクリル共重合鎖からなるため、硬化物の耐候性、耐薬品性、耐水性などを向上させる。さらにアルコキシリル基は炭素に結合しているために、耐水性、耐アルカリ性、耐酸性などをより向上させる。

該アルコキシリル基は、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート（a）モノマーに由来する水酸基と反応し、架橋に寄与するとともに、アルコキシリル基同士も反応し、架橋に寄与する成分である。共重合体（VII-B）1分子中のアルコキシリル基の個数が1個未満になると塗膜物性の耐溶剤性が低下する。

共重合体（VII-B）中の酸無水物基、エポキシ基、アミノ基およびカルボキシリル基から選ばれた基は、アクリルポリオール樹脂（VII-A）中の酸無水物基、エポキシ基、アミノ基およびカルボキシリル基から選ばれた基と、酸無水物基／エポキシ基、アミノ基／エポキシ基またはカルボキシリル基／エポキシ基の組合せで反応し、本発明の組成物からの硬化塗膜の耐溶剤性および耐水性を向上させる。

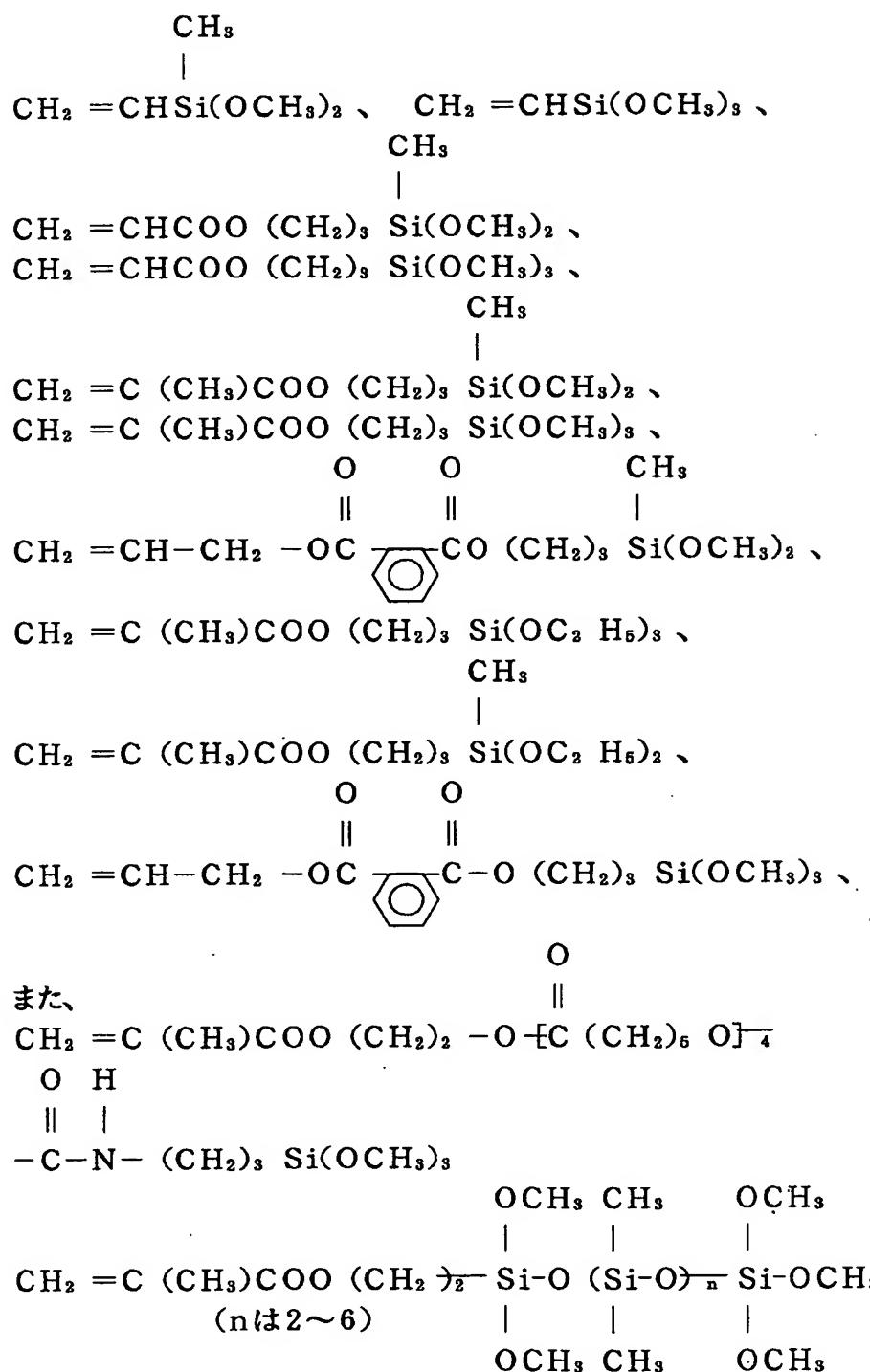
酸無水物基、エポキシ基、アミノ基およびカルボキシリル基から選ばれた基の共重合体（VII-B）1分子当たりの個数は1個以上、さらには2～30個であるのが、硬化塗膜の耐溶剤性および耐水性の点から好ましい。

塗膜物性（強度、耐久性）などの点から、共重合体（VII-B）の数平均分子量は、1,000～30,000、さらに好ましくは3,000～25,000である。

共重合体（VII-B）は、例えば、アルコキシリル基含有モノマー（VII-b）と、（メタ）アクリル酸、それらの誘導体の少なくとも1種と共に重合、または、アルコキシリル基含有モノマー（VII-b）と後述する官能基を導入するためのモノマーと、（メタ）アクリル酸、それらの誘導体などとの共重合により得ることができる。

前記アルコキシリル基含有モノマーとしては、重合性不飽和二重結合を有し、前記一般式（VII-2）で表わされるアルコキシリル基を有するということ以外

特に限定ではなく、その具体例としては、例えば、



などの末端にアルコキシシリル基をウレタン結合またはシロキサン結合を介して有する(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらは1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

これらアルコキシシリル基含有モノマー単位の共重合体(VII-B)中の割合は、組成物の硬化性や塗膜の耐久性などの点から5~90重量%が好ましく、11~70重量%がさらに好ましい。

共重合体(VII-B)に酸無水物基を導入するには、例えば、アクリルポリオール樹脂(VII-A)に酸無水物基、エポキシ基、カルボキシル基、アミノ基等を導入する際に例示したものを共重合させればよい。

前記カルボキシル基導入に用いる(メタ)アクリル酸またはその誘導体に特に限定はなく、その具体例としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、 $\alpha$ -エチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、東亜合成化学工業(株)製のアロニクスM-5700、東亜合成化学工業(株)製のマクロマーであるAS-6、AN-6、AA-6、AB-6、AK-5など、ダイセル化学工業(株)製のプラクセルFA-1、プラクセルFA-A、プラクセルFM-1、プラクセルFM-4など、(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類などとリン酸もしくはリン酸エステル類との縮合生成物たるリン酸エステル基含有ビニル化合物、ウレタン結合やシロキサン結合を含む(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

また、共重合体(B)は、50%を越えない範囲で、主鎖にウレタン結合やシロ

キサン結合による部分を含んでいてもよく、(メタ)アクリル酸誘導体以外のモノマーを含んでいてもよい。

該モノマーには特に限定はなく、その具体例としては、前述の官能基を導入するためのモノマーのほか、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸、4-ヒドロキシスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族炭化水素系ビニル化合物；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸の塩（アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩など）、それらと炭素数1～20の直鎖または分岐のアルコールとのジエステルまたはハーフエステルなどの不飽和カルボン酸のエステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ジアリルフタレートなどのビニルエステルやアリル化合物；イタコン酸ジアミド、クロトンアミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸ジアミド、N-ビニルピロリドンなどのアミド基含有ビニル化合物；2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロブレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン、フルオロオレフィン、マレイミド、N-ビニルイミダゾール、ビニルスルホン酸などのその他のビニル化合物などが挙げられる。

共重合体(VII-B)は、例えば、特開昭54-36395号公報などに示される方法により製造することができるが、合成の容易さの点からアゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系ラジカル開始剤を用いた溶液重合法により製造するのが最も好ましい。

前記溶液重合においては、必要に応じて、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 $(CH_3O)_3Si-S-Si(OCH_3)_3$ 、 $(CH_3O)_3Si-S_8-Si(OCH_3)_3$ などの連鎖移動剤を用い、分子量調節をることができる。とくに前記アルコキシリル基を分子中に有する連鎖移動剤、たとえば $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシ

ランを用いれば、重合体の末端にアルコキシシリル基を導入することができる。

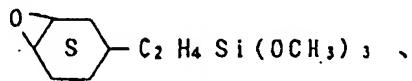
前記溶液重合に用いられる重合溶剤は、本発明の I において、アクリルポリオール樹脂の製造に用いられる重合溶剤を使用すればよい。

(VII-A) 成分と (VII-B) 成分の使用割合は、(VII-A) 成分 / (VII-B) 成分が重量比で 2 ~ 50 / 30 ~ 80 が好ましい。 (VII-A) 成分 / (VII-B) 成分が上記範囲を越えると塗膜物性の耐水性が低下し、上記範囲未満になると (VII-A) 成分を配合することによる塗膜の外観性や硬度の改善効果が充分得られなくなる。

(VII-A) 成分、(VII-B) 成分には、酸無水物基 / エポキシ基；アミノ基 / エポキシ基；カルボキシル基 / エポキシ基の組合せでこれらの反応可能な官能基が (VII-A) 成分および (VII-B) 成分に別々に含まれるが、これらの組合せは 1 つだけでもよく、また 2 つ以上の組合せを含んでいてもよい。

#### (C) 硬化触媒 (VII-C)

本発明に用いられる硬化触媒 (VII-C) としては、例えば、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジマレート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジマレート、オクチル酸スズなどの有機スズ化合物；リン酸、モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノブチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノデシルホスフェート、ジメチルホスフェート、ジエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジデシルホスフェートなどのリン酸またはリン酸エステル；プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、グリシジルメタクリレート、グリシドール、アクリルグリシジルエーテル、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、下記式で示される化合物：



、さらには油化シエルエポキシ（株）製のカーデュラE、油化シエルエポキシ（株）製のエピコート828、エピコート1001などのエポキシ化合物とリン酸及び／又はモノ酸性リン酸エステルとの付加反応物；有機チタネート化合物；有機アルミニウム化合物；マレイン酸、パラトルエンスルホン酸などの酸性化合物；ヘキシルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、N,N-ジメチルドデシルアミン、ドデシルアミンなどのアミン類；これらアミンと酸性リン酸エステルとの混合物または反応物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ性化合物などが挙げられる。

これらの硬化触媒（VII-C）のうち、有機スズ化合物、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルとアミンとの混合物もしくは反応物、飽和もしくは不飽和多価カルボン酸またはその酸無水物、反応性シリコン化合物、有機チタネート化合物、有機アルミニウム化合物またはこれらの混合物が活性も高く好ましい。このような硬化触媒（VII-C）は1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

硬化触媒（VII-C）の使用量にとくに限定はないが、（VII-A）成分および（VII-B）成分の固形分100部に対して、通常0.1～20部、好ましくは0.1～10部である。（VII-C）成分の使用量が0.1部未満になると硬化性が低下する傾向があり、20部を越えると塗膜物性（外観性）が低下する傾向がある。

#### （D）その他の添加物（VII-D）

本発明の組成物には、必要により脱水剤を添加してもよく、脱水剤を用いることにより長期にわたる安定性、繰返し使用しても問題のない安定性を確保することができる。

脱水剤としては、例えば、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、メチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルシリケート、エチルシリケートなどの加水分解性エステル化合物が挙げられる。

上記加水分解性エステル化合物は、アルコキシシリル基含有重合体（VII-B

2) の重合前でも、重合後でも、重合中に加えてもよい。

脱水剤の使用量にとくに限定はないが、(VII-A) 成分および(VII-B) 成分の固形分100重量部に対し、通常100重量部以下、好ましくは50重量部以下である。

さらに脱水促進剤を併用することにより、脱水剤の効果を高めることが可能である。

脱水促進剤としては、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、硫酸などの無機酸；ギ酸、酢酸、シュウ酸、安息香酸、フタル酸、p-トルエンスルホン酸、アクリル酸、メタクリル酸などの有機酸；アルキルチタン酸塩、オクチル酸鉛などのカルボン酸の金属塩；オクチル酸スズ、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズマレートなどのカルボン酸型有機スズ化合物；モノブチルスズサルファイト、ジオクチルスズメルカプトイドなどのスルフィド型、メルカプチド型有機スズ化合物；ジオクチルスズオキサイドなどの有機スズオキサイド；有機スズオキサイドとエチルシリケート、エチルシリケート40、マレイン酸ジメチル、フタル酸ジオクチルなどのエステル化合物との反応による有機スズ化合物；テトラエチレンペニタミン、トリエチレンジアミン、N- $\beta$ -アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミン；水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ触媒等が挙げられるが、有機酸、無機酸および有機スズ化合物が好ましい。

脱水促進剤は脱水剤100重量部に対し、0.0001～20重量部、好ましくは0.001～10重量部用いられる。脱水促進剤として前記(VII-C) 成分でもある化合物を使用する場合、使用量は(VII-C) 成分の使用量で用いられる。

本発明の組成物には溶剤を用いてもよく、用いられる溶剤は非反応性の溶剤であればよい。

このような溶剤の具体例としては、例えば、一般の塗料、コーティング剤などに用いられている脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、アルコールエステル類、ケトンアルコール類、エーテルアルコール類、ケトンエーテル類、ケトンエステル

類、エステルエーテル類などが挙げられる。これらのなかでも、アルキルアルコールを含む溶剤を用いた場合、本発明の組成物の安定性を向上させるという点から好ましい。

前記アルキルアルコールとしては、アルキル基の炭素数が1～10のアルコールが好ましく、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、n-アミノアルコール、イソアミルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、セロソルブなどが用いられる。

アルコールの使用量に特に限定はないが、(VII-A)成分および(VII-B)成分の固体分100重量部に対し、通常100重量部以下、好ましくは50重量部以下である。

アルコール、特にアルキルアルコールと脱水剤の併用は、本発明の組成物の(VII-A)成分、(VII-B)成分および(VII-C)成分を混合保存した場合の保存安定性に顕著な効果がみられる。

溶剤の使用量は、(VII-A)成分および(VII-B)成分の分子量または組成により異なり、実用上必要な固体分濃度または粘度に合わせて調整される。

本発明の組成物には密着性、硬度、耐溶剤性などの性能を改善するために、加水分解性シラン化合物、その縮合物、その反応物またはこれらの混合物を添加してもよい。

前記加水分解性シラン化合物の具体例としては、例えば、メチルシリケート、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロルトリメトキシシラン、

γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-アミノエチル-γ-プロピルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、エチルシリケート、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジブチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリフェニルメトキシシランなどが挙げられる。

また、これら加水分解性シラン化合物の部分加水分解縮合物などの縮合物は、前記シラン化合物を単独または複数混合し、必要量の水を加え、また必要に応じて塩酸、硫酸などの縮合触媒を少量加え、常温～100℃にし、生成するアルコールを除去しながら縮合を進めることにより容易に得られる。例えば、メチルシリケートの部分加水分解縮合物でメトキシシリル基を含有する化合物としては、日本コルコート化学（株）製のメチルシリケート47、メチルシリケート51、メチルシリケート55、メチルシリケート58、メチルシリケート60などが挙げられる。

メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシランなどの部分加水分解縮合物で、メトキシシリル基を含有する化合物としては、信越化学工業（株）製の AFP-1、AFR-2、AFP-6、KP213、KR217、KR9218；東芝シリコーン（株）製の TSR165、TR3357；日本ユニカー（株）製のY-1587、FZ-3701、FZ-3704などが挙

げられる。

また、エチルシリケートの部分加水分解縮合物でエトキシシリル基を含有する化合物としては、日本コルコート（株）製のエチルシリケート40、HAS-1、HAS-6、HAS-10などが挙げられる。

前記加水分解性シラン化合物の反応物としては、例えば、アミノ基を含むシランカップリング剤とエポキシ基を含むシランカップリング剤との反応物、アミノ基を含むシランカップリング剤とエチレンオキシド、ブチレンオキシド、エピクロルヒドリン、エポキシ化大豆油、その他油化シエルエポキシ（株）製のエピコート828、エピコート1001などのエポキシ基を含む化合物との反応物；エポキシ基を含むシランカップリング剤とエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、ヘキサンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンなどの脂肪族アミン類、アニリン、ジフェニルアミンなどの芳香族アミン類、シクロペンチルアミン、シクロヘキシリアミンなどの脂環式アミン類、エタノールアミン類などのアミンとの反応物などが挙げられる。

これら加水分解性シラン化合物、その縮合物、その反応物またはそれらの混合物の使用量はとくに限定されないが、（VII-A）成分および（VII-B）成分の固形分量100重量部に対し、通常100重量部以下、好ましくは50重量部以下である。

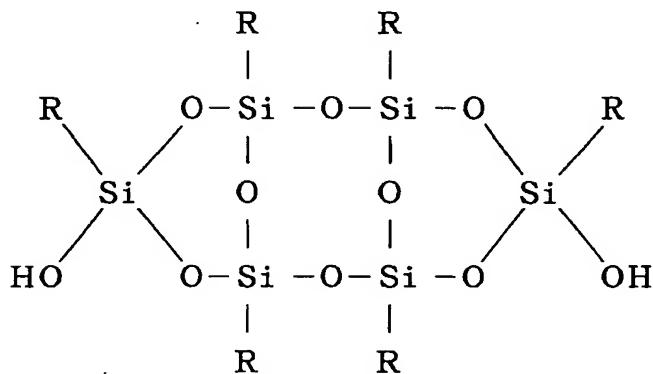
本発明の組成物には、硬化塗膜に撥水性を付与するためにポリオルガノシロキサンを添加してもよい。ポリオルガノシロキサンは、反応性官能基を有し、水酸基含有重合体（VII-A）および成分（VII-B）と相溶するものであれば自由に選択することができ、特に限定されない。

該ポリオルガノシロキサンの構造は、線状、分岐状、網状、環状などの任意の構造でよく、またオルガノ基としては水素原子またはアルキル基、アルケニル基、アリール基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシリル基、アリル基、フェニル基などが挙げられる。これらのオルガノ基のなかでは工業的に製造されており、安価なメチル基、フェニル基が実用上有利である。

前記反応性官能基はシラノール基、アルコキシリル基、アルコール性水酸基、グリシジル基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシリル基、アミド基、ビニル基、(メタ)アクリロキシ基などであり、中でもシラノール基、アルコキシリル基およびアルコール性水酸基が好ましい。

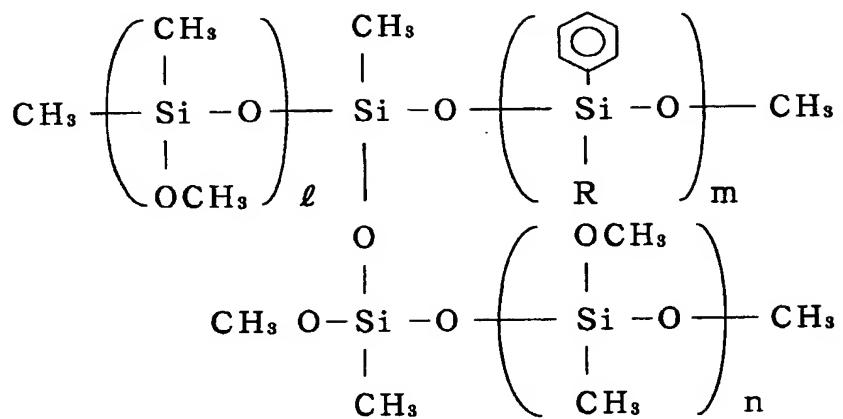
ポリオルガノシロキサン中の反応性官能基の個数は1分子中に1個以上が好ましい。ポリオルガノシロキサンの分子量は、相溶性がある範囲であれば自由に選択可能であるが、分子量が高くなるに従い相溶性が低下することから、ケイ素原子が2~300個のものが好ましく、2~100個のものがさらに好ましく、3~50個のものが特に好ましい。

このようなポリオルガノシロキサンの具体例としては、例えば、シリコーンゴム、シリコーンワニス、有機ポリマー変性用シリコーン中間体、反応性シリコーンオイルとして用いられている反応性ポリジメチルシロキサン、反応性ポリジフェニルシロキサン、ジメチルとジフェニルの共重合タイプの反応性ポリメチルフェニルシロキサン、

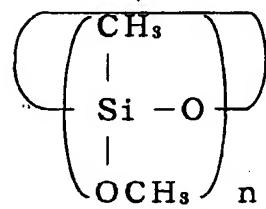


(式中、Rはフェニル基、炭素数1~4のアルキル基および水酸基よりなる群から選ばれた基である。)、

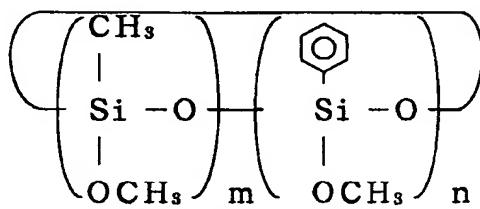
129/1



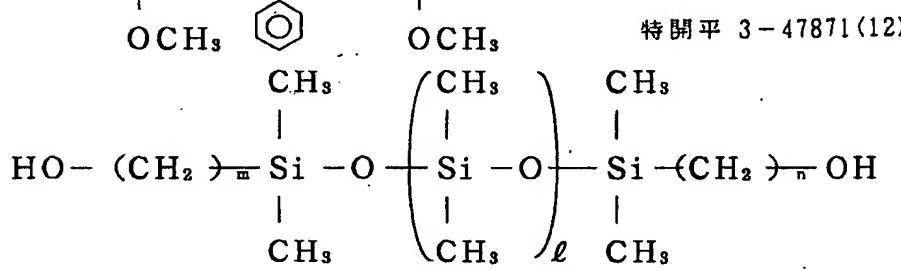
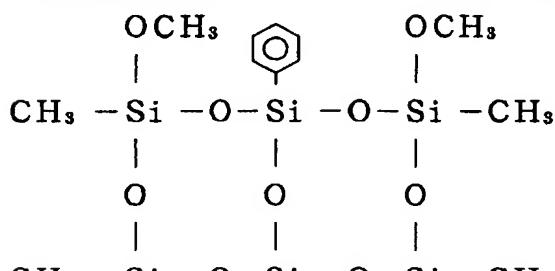
(式中、Rはフェニル基、炭素数1~4のアルキル基および水酸基よりなる群から選ばれた基、1、m、nはそれぞれ1~5)、



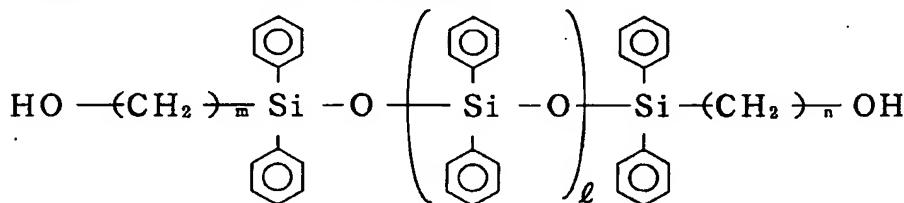
(nは2~20)、



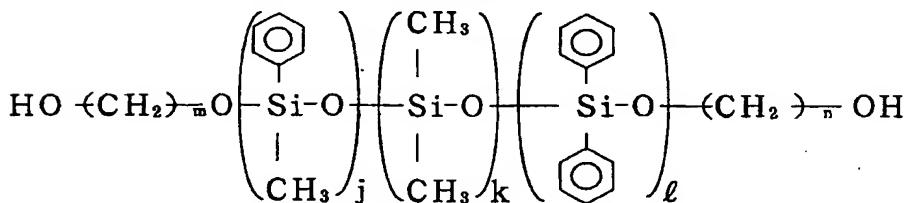
(m、nはそれぞれ1~10)、



(ℓは0~100、m、nはそれぞれ1~3)、



(ℓは0~100、m、nはそれぞれ1~3)、



ポリオルガノシロキサンの使用量は（VII-A）成分および（VII-B）成分の固形分量100部に対し、通常100部以下、好ましくは50部以下である。

本発明の組成物には、用途に応じて希釈剤、顔料（体质顔料を含む）、紫外線吸収剤、沈降防止剤、レベリング剤などの添加剤；ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレートなどの繊維素；エポキシ樹脂、メラミン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリオレフィン、塩化ゴム、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂、オイルフリーアルキッド樹脂、アクリル変性アルキッド樹脂、アクリル樹脂、水酸基含有フッ素樹脂、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリウレタンポリオールなどの樹脂を添加してもよい。

次に、本発明に係る組成物の調製法について説明する。

前記のごとき成分からなる本発明の組成物の調製法には特に限定はないが、例えば、（VII-A）成分と（VII-B）成分とをコールドブレンドするか、または（VII-A）成分と（VII-B）成分とを混合したのち加熱（ホットブレンド）などして部分反応させたものを、（VII-C）成分と混合するなどにより調製される。

本発明の組成物は、例えば、浸漬、吹付け、刷毛塗り、ロールコーティングまたはフローコーティングを用いる方法などの常法により被塗布物に塗布したのち、30℃以上、好ましくは55～350℃で硬化させることができる。

本発明の熱硬化性組成物は、塗料、接着剤、シーラント、プラスチック用改質剤などとして有用であり、とくに塗料として用いた場合、耐候性、密着性、硬度などに優れ、かつ耐久性に優れた塗膜となる。

以下に、本発明の塗装物について説明する。

本発明の塗装物は、メタリック粉末及び／又は着色顔料を含有する塗料（メタリック粉末を含有する顔料はメタリックベースコートといい、着色顔料を含有する塗料をソリッドカラーコートという。）が塗装され、該塗装面に前記熱硬化性組成物を主成分とするトップコートクリア一塗料（熱硬化性塗料）が塗装された

塗装物であるので、耐候性、耐酸性、耐汚染性などの優れた塗装物である。

前記メタリック粉末及び／又は着色顔料を含有する塗料に特に限定はないが、例えば、アミノアルキッド樹脂、オイルフリーアルキッド樹脂、熱硬化アクリル樹脂、熱硬化ウレタン樹脂、硝化綿ラッカー、変性アクリルラッカー、ストレートアクリルラッカー、常温硬化ウレタン樹脂、アクリルエナメル樹脂、酸化硬化アルキッド樹脂、酸化硬化変性（CABなど）アルキッド樹脂、常温または加熱硬化型フッ素樹脂、加水分解性シリル基含有樹脂、水酸基含有ビニル系重合体と加水分解性シリル基含有重合体との混合物などを主成分とするものが挙げられる。

また塗料のタイプとしては、有機溶剤を媒体とした溶液型塗料、非水ディスパージョン塗料、多液型塗料、粉体塗料、スラリー塗料、水性塗料などのいずれのタイプであってもよい。

前記メタリック粉末および着色顔料は、公知のものでよく、いずれのメタリック粉末および着色顔料であってもよい。

メタリック粉末としては、例えば、アルミニウム粉末、銅粉末、雲母粉末などが挙げられ、着色顔料としては、例えば、フタロシアニンブルー、トルイジンレッド、ベンジジンイエローなどの有機系顔料や、酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラなどの無機系顔料が挙げられる。これらのメタリック粉末および着色顔料は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

また、該メタリック粉末及び／又は着色顔料を含有する塗料には、紫外線吸収剤や光安定剤を使用することにより、より一層耐候性を向上させることが可能である。

前記紫外線吸収剤としては、従来公知のものを広く使用でき、例えば、ベンゾフェノン系、トリアゾール系、フェニルサリシレート系、ジフェニルアクリレート系、アセトフェノン系などの紫外線吸収剤が好ましい。

前記光安定剤としては、従来公知のものを広く使用でき、例えば、ビス（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート、ビス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバケート、2-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロ

キシベンジル) - 2 - n - ブチルマロン酸ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペントメチル - 4 - ピペリジル) 、テトラキス (2, 2, 6, 6-テトラメチル - 4 - ピペリジル) - 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス (1, 2, 2, 6, 6-ペントメチル - 4 - ピペリジル) - 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレートなどが挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

さらにメタリック粉末及び／又は着色顔料を含有する塗料には、その塗膜とトップコートクリア一塗膜との密着性を向上させるために前記シラン化合物、その縮合物、その反応物またはそれらの混合物を添加してもよい。

その添加量は、メタリック粉末及び／又は着色顔料を含有する塗料100部中、通常50部以下、好ましくは20部以下である。

前記トップコートクリア一塗料に前記紫外線吸収剤や光安定剤を配合すると著しく耐候性が向上する。また、紫外線吸収剤と光安定剤とを併用することにより、耐候性をより一層向上させることができる。

紫外線吸収剤の配合量は、トップコートクリア一塗料の固形分量100部に対し、通常0.1～10部、好ましくは1～5部である。また光安定剤の配合量は、トップコートクリア一塗料の固形分量100部に対し、通常0.1～10部、好ましくは1～5部である。

本発明の塗装物の製法にとくに限定はないが、例えば、対象物に前記メタリック粉末及び／又は着色顔料を含有する塗料を塗装し、数分のセッティングののち、ウェット・オン・ウェットでトップコートクリア一塗料を塗装し、加熱硬化させる（2コート・1ペーク方式）方法、またはメタリック粉末及び／又は着色顔料を含有する塗料を塗装し加熱硬化させたのち、トップコートクリア一塗料を塗装し加熱硬化させる（2コート・2ペーク方式）方法により製造することができる。

塗膜の厚さにもとくに限定はないが、メタリック粉末（または）着色顔料を含有する塗膜の厚さは、隠ぺい性の点から10～30μmが好ましく、トップコートクリア一塗膜の厚さは、耐久性などの点から20～50μmが好ましい。

このようにして形成される塗膜は、外観性、耐候性などの特性において優れた

性能を発揮する。

該塗膜が形成される対象物としては、例えば、建築物、自動車、産業機械、スチール製家具、家電用品、プラスチック製品などが挙られ、前記塗料が上塗り仕上げに用いられる。

次に、本発明のVIIIについて説明する。

本発明に用いる、前記一般式（1）で表される、ラクトン2連鎖以上（ $n \geq 2$ ）の単量体の割合が50%未満の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）は、本発明のIに述べたとおりである。

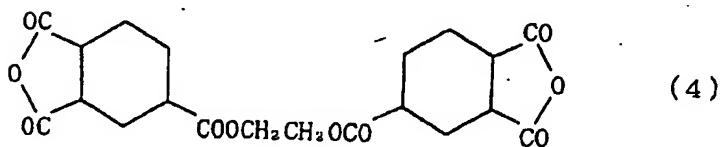
本発明では、前記一般式（1）で表わされる低ラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）と前記一般式（VIII-2）で表わされるカルボン酸又はその無水物（VIII-b）を反応させて、前記一般式（VIII-3）で表わされるカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物（a'）が得られる。

一般式（VIII-2）で表わされるカルボン酸又はその無水物（VIII-b）は、例えば、マロン酸、コハク酸、グルタン酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、酒石酸、リンゴ酸、マンノ糖酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4,5,6,7,7-ヘキサクロロ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、ガラクト糖酸、4,5-シクロヘキセンジカルボン酸、3,6-メチレン-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、クエン酸等、ピロメリット酸、無水フタル酸2量体、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸、これらの酸無水物、並びにこれらの酸の混合物を挙げることができる。これらの中で、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸は入手も容易で、本発明の原料化合物

として好適である。

カルボン酸は未置換にすることができるか或は反応を有意に妨げない任意の基で置換することができる。適当な置換基の例はハロゲン、ニトロ、アルコキシ、アルキル、カルボニル等である。また、(VIII-b) 成分の酸クロリドをラクトン(メタ)アクリレートと反応させることによって、所定の生成物を作り得ることができる。

又は、酸無水物のカルボン酸残基(一般式(VIII-2)におけるR<sup>9</sup>)はエーテル、エステル、ハロゲン、ケトン等の不活性な官能基を含有していてもよく、例えば下記式(4)で表される無水トリメリット酸エチレングリコールエステル(リカシッドT M E G<sup>TM</sup>(新日本理化製))などを使用することも出来る。



分子内にカルボキシル基を2個以上有する多価カルボン酸の無水物を用いることにより、多価カルボン酸の1個のカルボキシル基が低ラクトン変性ヒドロキシ(メタ)アクリル酸エステル組成物(a)の末端の水酸基と定量的に付加するので、多価カルボン酸の1個のカルボキシル基が末端の水酸基と付加するように制御できる。その結果、分子内にカルボキシル基を1個以上含有する(メタ)アクリレート化合物(a', VIII-3)を高い選択率で得ることが可能となる。

上記(a)成分と(VIII-b)成分の反応は、温度は低いと進行が遅く、高いと(メタ)アクリロイル基の重合が起きることから40℃～160℃の範囲が好ましい。

(メタ)アクリロイル基の重合を防止する為、反応は酸素存在下に行なうのが

好ましく、また例えばハイドロキノンモノメチルエーテル等の重合禁止剤の存在下に実施することが好ましい。これらキノン類等の重合禁止剤は反応マス中に5,000 ppm以下、さらに好ましくは700 ppm以下で用いられる。

反応は無触媒で進行するが、必要に応じ、触媒を使用してもよい。触媒としてはトリエチルアミン、ピリジン、N-メチルイミダゾール、ジアザビシクロウニセン、ジアザビシクロオクタン等の塩基性化合物；トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムプロマイド等のアンモニウム塩；その他の酸やアルカリ等公知の触媒が挙げられる。

反応は無溶媒で実施出来るが、溶媒を使用してもよい。溶媒としてはトルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、1-メトキシ-2-アセトキシプロパン等が挙げられる。またポリエチレングリコールモノメチルエーテルモノ（メタ）アクリレートまたはポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートのようなモノまたはポリ（メタ）アクリレート等の反応性希釈剤を溶媒としても差し支えない。

低ラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）と、カルボン酸又はその無水物（VIII-b）との仕込み比率は、好ましくは0.9～1.1モル比である。（VIII-b）成分のモル比が1.1を超えると、（VIII-b）成分の残存量が多くなり、エポキシ化合物等と配合する用途では、ポットライフを短くすることがあり好ましくない。また、0.9未満では高分子量のジ又はトリエステル等が副生して粘度が高くなり好ましくない。

本発明による製造方法は、工業的に有利に実施でき、且つ、得られるカルボキシル基を含有するラクトンアクリレート化合物は、アミノ基を有するナイロン等の樹脂や、水酸基を有する金属、シリカ等の無機化合物等の素材との密着性改善に有効であり、さらに、アクリル樹脂の水溶解性およびアルカリ水溶液溶解性、とりわけ紫外線硬化を利用したパターン形成の際のアルカリ現像工程における現像時間の短縮や未硬化部分の除去性の改善に有効であるなど、樹脂原料として極めて有用である。

次に、本発明のIXについて、以下に詳しく説明する。

### I. 硬化性樹脂組成物用原料

始めに、本発明に係わる硬化性樹脂組成物の製造に使用する原料について説明する。

#### I-1. アクリルポリカルボン酸樹脂 (A')

本発明の硬化性樹脂組成物に用いるアクリルポリカルボン酸樹脂 (A') は、1分子中に平均2個以上のカルボキシル基、酸価5～300mgKOH/g、好ましくは25～250mgKOH/g、より好ましくは50～200mgKOH/g、および数平均分子量500～8000、好ましくは800～6000、より好ましくは1500～4000を有する。

このアクリルポリカルボン酸樹脂 (A') は、カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー (a<sub>1</sub>) 5～80重量%、但しカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー (a<sub>1</sub>) 中のカルボキシル基含有低ラクトン変性ヒドロキシ (メタ) アクリル酸エステル組成物 (a') の比率は5～50重量%である、及びカルボキシル基を有しないエチレン性不飽和モノマー (a<sub>2</sub>) 20～95重量%とを公知の方法で共重合させることにより得られる。

モノマー (a') が、5重量%未満では、塗膜が硬くなつて好ましくなく、また、50重量%を超えると、耐水性が悪くなつて好ましくない。

また、モノマー (a<sub>1</sub>) は、80重量%を超えると、塗膜が硬く、脆くなつて好ましくなく、モノマー (a<sub>2</sub>) が95重量%を超えると、硬化が不足して好ましくない。

アクリルポリカルボン酸樹脂 (A') を構成するモノマー (a') の割合は、5～50重量%、好ましくは10～40重量%である。

共重合は、例えば、ラジカル重合開始剤としてアゾ系開始剤またはパーオキサイド系開始剤を、上記のモノマーの合計100重量部に対して0.5～15重量部の量で用い、重合温度80～200℃、重合時間3～10時間で常圧または加圧下で行うことができる。その際、連鎖移動剤や着色防止剤等を加えてよい。

更に、本発明には、アクリルポリカルボン酸樹脂 (A') の末端カルボキシル

基が、熱及び／又は水によってカルボキシル基を遊離するプロック基によってプロックされたアクリルポリカルボン酸樹脂（b A'）を該アクリルポリカルボン酸樹脂（A'）に置換して使用してもよい。

#### I-1-1. カルボキシル基含有低ラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アクリル酸エステル組成物（a'）

上記アクリルポリカルボン酸樹脂（A'）に用いられるカルボキシル基含有低ラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アクリル酸エステル組成物（a'）は、前記一般式（1）で表わされる低ラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）と前記一般式（VII-2）で表わされるカルボン酸又はその無水物（VII-b）を反応させて得られ、前記一般式（VII-3）で表わされる組成物である。

##### (1) 低ラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）

前記一般式（1）で表わされる低ラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）は、本発明のIに述べたとおりである。

##### (2) カルボン酸又はその無水物

前記一般式（VII-2）で表わされるカルボン酸又はその無水物は、本発明のVIIにおいて述べたとおりである。

例えば、マロン酸、コハク酸、グルタン酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、プラシル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、酒石酸、リンゴ酸、マンノ糖酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4, 5, 6, 7-ヘキサクロロ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、ガラクト糖酸、4, 5-シクロヘキセンジカルボン酸、3, 6-メチレン-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、クエン酸等、ピロメリット酸、無水フタル酸2量体、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、

ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸、これらの酸無水物、並びにこれらの酸の混合物を挙げることができる。これらの中で、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸は入手も容易で、本発明の原料化合物として好適である。

カルボン酸は、未置換にすることができるか、或は反応を有意に妨げない任意の基で置換することができる。適当な置換基の例は、ハロゲン、ニトロ、アルコキシ、アルキル、カルボニル等である。また、酸クロリドをラクトン（メタ）アクリレートと反応させることによって、所定の生成物を作ることができる。

又は、酸無水物のカルボン酸残基（一般式（2）におけるR<sup>6</sup>）はエーテル、エステル、ハロゲン、ケトン等の不活性な官能基を含有していてもよく、例えば、無水トリメリット酸エチレングリコールエステル（リカシッドT M E G<sup>TM</sup>（新日本理化製））などを使用することも出来る。

分子内にカルボキシル基を2個以上有する多価カルボン酸の無水物を用いることにより、多価カルボン酸の1個のカルボキシル基が、低ラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）の末端の水酸基と定量的に付加するので、多価カルボン酸の1個のカルボキシル基が、末端の水酸基と付加するよう制御できる。その結果、カルボキシル基含有低ラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アクリル酸エステル組成物（a'）を高率で得ることが可能となる。

上記（a）成分とカルボン酸又はその無水物との反応は、温度は低いと進行が遅く、高いと（メタ）アクリロイル基の重合が起きることから、40℃～160℃の範囲が好ましい。

（メタ）アクリロイル基の重合を防止する為、反応は酸素存在下に行なうのが好ましく、また例えば、ハイドロキノンモノメチルエーテル等の重合禁止剤の存在下に実施することが好ましい。これらキノン類等の重合禁止剤は、反応マス中に5,000 ppm以下、さらに好ましくは700 ppm以下で用いられる。

反応は無触媒で進行するが、必要に応じ、触媒を使用してもよい。触媒として

は、例えば、トリエチルアミン、ピリジン、N-メチルイミダゾール、ジアザビシクロウンデセン、ジアザビシクロオクタン等の塩基性化合物；トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムプロマイド等のアンモニウム塩；その他の酸やアルカリ等公知の触媒が挙げられる。

反応は無溶媒で実施出来るが、溶媒を使用してもよい。溶媒としては、例えば、トルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、1-メトキシ-2-アセトキシプロパン等が挙げられる。またポリエチレングリコールモノメチルエーテルモノ(メタ)アクリレートまたはポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートのようなモノまたはポリ(メタ)アクリレート等の反応性希釈剤を溶媒としても差し支えない。

低ラクトン変性ヒドロキシ(メタ)アクリル酸エステル組成物(a)と、カルボン酸又はその無水物との仕込み比率は、好ましくは0.9～1.1モル比である。カルボン酸又はその無水物のモル比が1.1を超えると、その残存量が多くなり、エポキシ化合物等と配合する用途では、ポットライフを短くすることがあり好ましくない。また、0.9未満では高分子量のジ又はトリエステル等が副生して粘度が高くなり好ましくない。

#### I-1-2. カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー(a)

上記アクリルポリカルボン酸樹脂(A')の共重合に用いられる他の一つのモノマー成分であるカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー(a)は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、およびこれらとε-カプロラクトンの付加物(例えば、東亜合成化学社製「アロニックスM-5300」)等、前記の式(4)で表される水酸基含有エチレン性不飽和モノマー(d)と前記カルボン酸又はその無水物の付加物および酸無水物基含有エチレン性不飽和モノマー(f)とモノアルコール(g)との付加物が挙げられる。これらは1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

ここで用いる上記カルボン酸又はその無水物は、室温～150℃、常圧のような通

常の反応条件において水酸基とハーフエステル化反応することによりカルボキシ官能性を提供する化合物であれば特に限定されない。ここでは、炭素数8～12、特に8～10を有する環状(不飽和もしくは飽和)の基を有する酸無水物基含有化合物を用いることが好ましい。このような化合物を用いると得られる樹脂の相溶性が良好となるからである。

酸無水物には、前記I-1-1の(2)に記載したカルボン酸の無水物が使用できるが、好ましくは、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸等が挙げられる。

ここで用いる酸無水物基含有エチレン性不飽和モノマー(f)の具体例には、無水イタコン酸、無水マレイン酸および無水シトラコン酸等が挙げられる。

ここで用いるモノアルコール(g)の具体例にはメタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、n-ヘキシルアルコール、ラウリルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メトキシプロパノール、エトキシプロパノール、フリフリルアルコール、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、アセトール、アリルアルコールおよびプロパルギルアルコール等が挙げられる。

### I-1-3. カルボキシル基を有しないエチレン性不飽和モノマー(a<sub>2</sub>)

上記アクリルポリカルボン酸樹脂(A')の共重合に用いられる他のもう一つのモノマー成分であるカルボキシル基を有しないエチレン性不飽和モノマー(a<sub>2</sub>)の具体例には、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、(メタ)アクリル酸エステル(例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸-n、i、およびt-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルおよび(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル等)、シェル社製のVeo Va-9およびVeo Va-10等が挙げられる。

カルボキシル基を有しないエチレン性不飽和モノマー (a<sub>2</sub>) としてスチレンおよびスチレン誘導体を用いる場合は、5～40重量%の量で使用するのが好ましい。

### I-2. カルボキシル基とカルボキシレート基を有するアクリルポリカルボン酸樹脂 (A\*')

本発明の硬化性樹脂組成物に用いるアクリルポリカルボン酸樹脂 (A') として、好ましくは、カルボキシル基とカルボキシレート基とを有するアクリルポリカルボン酸樹脂 (A\*') が用いられる。得られる塗料組成物の耐酸性が向上するからである。

カルボキシル基とカルボキシレート基を有するアクリルポリカルボン酸樹脂 (A\*') は、前記のカルボキシル基含有低ラクトン変性ヒドロキシ(メタ)アクリル酸エステル組成物 (a') 5～50重量%、アクリルポリ酸無水物 (a<sub>3</sub>) 5～50重量%及びモノアルコール (g) 5～50重量%とを反応させることにより得られる。

カルボキシル基とカルボキシレート基を有するアクリルポリカルボン酸樹脂 (A\*') を構成するモノマー (a') の割合は、好ましくは5～50重量%、より好ましくは10～40重量%である。

モノマー (a') が、5重量%未満では、塗膜が硬くなつて好ましくなく、また、50重量%を超えると、耐水性が悪くなつて好ましくない。

また、(3<sub>3</sub>) が50重量%を超えると、未反応の無水物基が残り、貯蔵安定性が悪くなつて好ましくなく、5重量%未満ではモノアルコール (g) が過剰に残り、硬化時にワキが生じて好ましくない。

アクリルポリ酸無水物 (a<sub>3</sub>) は、酸無水物基含有エチレン性不飽和モノマー (f) 15～40重量%、好ましくは15～35重量%と酸無水物基を有しないエチレン性不飽和モノマー (d<sub>1</sub>) 60～85重量%、好ましくは65～85重量%とを共重合させることにより得られる。

酸無水物基含有エチレン性不飽和モノマー (f) の量が15重量%を下回ると硬化性が不足し、40重量%を上回ると得られる塗膜が固くもろくなりすぎて耐候性が不足する。酸無水物基含有エチレン性不飽和モノマー (f) の具体例には、既に説明したものが挙げられる。

酸無水物基を有しないエチレン性不飽和モノマー (d<sub>1</sub>) は酸無水物基に悪影響を与えないものであれば特に限定されず、エチレン性不飽和結合を一つ有する炭素数3～15、特に3～12のモノマーであることが好ましい。

2種以上のエチレン性不飽和モノマーを混合して酸無水物基を有しないエチレン性不飽和モノマー (d<sub>1</sub>) として用いることも可能である。樹脂同士の相溶性を向上させるのに有効だからである。具体的には、カルボキシル基を有しないエチレン性不飽和モノマー (a<sub>2</sub>) として上述したモノマーが挙げられる。

アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびマレイン酸のような、カルボキシル基を有するモノマーも、酸無水物基を有しないエチレン性不飽和モノマー (d<sub>1</sub>) として用いる。中でも、これらとε-カプロラクトンの付加物(例えば、アロニックスM-5300)のような、エチレン性不飽和基とカルボキシル基との間に炭素数5～20個程度分のスペーサー部分を有する長鎖カルボン酸モノマーを用いれば、塗膜の耐擦傷性が向上し、特に好ましい。

例えば、水酸基含有エチレン性不飽和モノマー (d<sub>3</sub>) と酸無水物基含有化合物とを水酸基と酸無水物基とがモル比で1/0.5～1/1.0、好ましくは1/0.8～1/1.0となる割合の量でハーフエステル化反応させることにより得られるカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー (d<sub>2</sub>) を、酸無水物基を有しないエチレン性不飽和モノマー (d<sub>1</sub>) として用いる。このモル比が1/0.5以上になるとポリマー粘度が高くなり作業性不良となる。1/1.0以下になると過剰の酸無水物が残り、塗膜の耐水性が低下する。

ここで用いる水酸基含有エチレン性不飽和モノマー (d<sub>3</sub>) の炭素数は2～40であることが好ましく、4～20であることがさらに好ましい。この鎖長が短すぎると架橋点近傍のフレキシビリティーがなくなるため固くなりすぎ、長すぎ

ると架橋点間分子量が大きくなりすぎるからである。

一般には、前記一般式(4)で示される有機鎖、または、前記一般式(6)で示される有機鎖を持つ水酸基含有エチレン性不飽和モノマー(d<sub>3</sub>)が挙げられる。

具体的には、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸6-ヒドロキシヘキシルおよびこれらのε-カブロラクトンとの反応物のような化合物および(メタ)アクリル酸と大過剰のジオール(例えば、1,4ブタンジオール、1,6ヘキサンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール)をエステル化することにより調製することができる化合物が挙げられる。

このような化合物は市販されており、例えば、三菱化成(株)製のアクリル酸4-ヒドロキシブチル「4HBA」およびメタクリル酸4-ヒドロキシブチル「4HBMA」等、ダイセル化学工業(株)社製「プラクセルFM1」および「プラクセルFA1」等が挙げられる。プロピレンオキサイド系モノマーとしては日本油脂社製の「ブレンマーPP-1000」、「ブレンマーPP-800」およびエチレンオキサイド系モノマーとしては、「ブレンマーPE-90」がある。ここで用いる酸無水物基含有化合物の具体例には、既に列挙したものが挙げられる。

水酸基含有エチレン性不飽和モノマー(d<sub>3</sub>)と酸無水物基含有化合物とのハーフエステル化の反応は通常の方法に従い、室温から150℃の温度で行なわれる。

酸無水物基含有エチレン性不飽和モノマー(f)と酸無水物基を有しないエチレン性不飽和モノマー(d<sub>1</sub>)との共重合は、例えば、ラジカル重合等の溶液重合のような公知の方法により行われる、例えば、常圧または加圧下で重合温度100~200℃、重合時間3~8時間で行なうことができる。

開始剤としてはアゾ系またはパーオキサイド系の開始剤が好適に用いられる。連鎖移動剤のような他の添加剤も用いられる。

得られるアクリルポリ酸無水物(a<sub>3</sub>)の数平均分子量は500~8000、また800~6000、特に1500~4000とすることが好ましい。数平均分子量が8000を上回ると

樹脂同士の相溶性が低下し、外観が低下する。数平均分子量が500を下回ると塗料組成物の硬化性が不充分となる。得られるアクリルポリ酸無水物（a<sub>3</sub>）は1分子中に平均で少なくとも2個、好ましくは2～15個の酸無水物基を有する、1分子中に含有される酸無水物基が2個を下回ると、塗料組成物の硬化性が不充分となる。15個を上回ると固くもろくなりすぎ、耐候性が不足する。

次いで、前記のカルボキシル基含有低ラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アクリル酸エステル組成物（a'）とアクリルポリ酸無水物（a<sub>3</sub>）を、酸無水物基と水酸基とがモル比で1/10～1/1、好ましくは1/5～1/1、より好ましくは1/2.0～1/1となる割合の量でモノアルコール（g）と反応させることにより、カルボキシル基とカルボキシレート基とを有するアクリルポリカルボン酸樹脂（A\*'）を調製する。1/10を下回ると過剰のアルコールが多すぎて硬化時にワキの原因となり、1/1を上回ると未反応の無水物基が残り、貯蔵安定性が悪くなる。

本発明に用い得るモノアルコール（g）は、1～12個、特に1～8個の炭素原子を有することが好ましい。加熱時アルコールが揮発し酸無水物基を再生するのに良好だからである。好適に用い得るモノアルコールの具体例には、既に列挙したもののが挙げられる。特に好ましいものはアセトール、フリフリルアルコール、アリルアルコール、プロパルギルアルコールおよびメタノールである。

得られるカルボキシル基とカルボキシレート基とを有するアクリルポリカルボン酸（A\*'）は、酸価5～300mgKOH/g、好ましくは50～250mgKOH/gを有する。酸価が5mgKOH/gを下回ると硬化性不足となり、300mgKOH/gを上回ると貯蔵安定性が不良となるので好ましくない。

アクリルポリカルボン酸樹脂（A\*'）成分は、硬化性樹脂組成物中の全固形分の重量を基準として10～70重量%、好ましくは15～50重量%、より好ましくは20～45重量%の量で硬化性樹脂組成物に配合されうる。アクリルポリカルボン酸樹脂（A\*'）成分の配合量が10重量%を下回ると得られる塗膜の耐酸性が低下し、70重量%を越えると塗膜が硬くなりすぎる。

## I-3. カルボキシル基がブロック化されたアクリルポリカルボン酸樹脂 (bA')

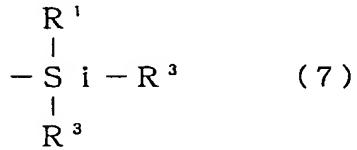
本発明の硬化性樹脂組成物は、アクリルポリカルボン酸樹脂 (A') の代わりにカルボキシル基がブロック化されたアクリルポリカルボン酸樹脂 (bA') を用いることができる。

本発明に用いられるカルボキシル基がブロック化されたアクリルポリカルボン酸樹脂 (bA') は、熱及び／又は水分（例えば、大気中の水分又は水）によつて、カルボキシル基を遊離するブロック基によってブロックされたカルボキシル基を有するアクリルポリカルボン酸樹脂であれば、特に制限なく使用することができる。

このようなブロック化カルボキシル基としては、—COO—Z（Zは、カルボキシル基の水酸基に結合したブロック化剤に由来するブロック基）で示される。

このZとしては、下記のシリルブロック基 (K<sub>1</sub>) 又はビニルエーテルブロック基 (K<sub>2</sub>) が、好ましいものとして例示することができる。

シリルブロック基 (K<sub>1</sub>) としては、以下の一般式 (7) で示されるシリルブロック基を例示することができる。



上記式 (7) 中において、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は、各々独立してアルキル基又はアリール基である。アルキル基としては、炭素原子数1～10個の直鎖又は分岐を有するアルキル基が挙げられ、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の炭素原子数1～8個の低級アルキル基が特に好ましい。アリール基としては、置換基を有してもよい、フェニル基、ナフチル基、インデニル基等が含まれ、特に、フェニル基が好ましい。

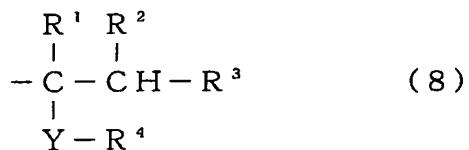
一般式 (7) で示されるシリルブロック基 (K<sub>1</sub>) としては、トリメチルシリル基、ジエチルメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、ブチルジメチルシリル

基、ブチルメチルエチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、フェニルジエチルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、ジフェニルエチルシリル基等が挙げられる。特に、R1～R3の分子量が小さい程、ブロック基が外れやすく、反応性があるので好ましい。

このようなシリルブロック基(K1)を形成するブロック化剤としては、ハロゲン化シランが好ましいものとして使用することができる。ハロゲン化シランに含まれるハゲン原子としては、塩素原子又は臭素原子等が挙げられる。

具体的なブロック化剤としては、例えば、トリメチルシリルクロライド、ジエチルメチルシリルクロライド、エチルジメチルシリルクロライド、ブチルジメチルシリルプロマイド、ブチルメチルエチルシリルプロマイド等が挙げられる。

ビニルエーテルブロック基(K2)としては、以下の式(8)で示されるビニルエーテルブロック基が例示される。



上記式(8)中のR<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は、それぞれ独立に水素原子又は炭素原子数1～18の炭化水素基である。R<sup>4</sup>は、炭素原子数1～18の炭化水素基である。Yは、酸素原子又は硫黄原子である。また、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>とは互いに結合して、Yをヘテロ原子とする複素環を形成してもよい。

上記式中における炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基等が挙げられる。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の炭素原子数1～8個の低級アルキル基が特に好ましい。シクロアルキル基としては例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。アリール基としては、置換基を有してもよい、フェニル基、ナフチル基、アントラセン基等が含まれ、特に、フェニル基が好ましい。

このようなビニルエーテルブロック基(K<sub>2</sub>)は、脂肪族ビニルエーテル又はチオエーテル又は環状ビニルエーテル又はチオエーテルをカルボキシル基の水酸基に反応させることによって形成することができる。

脂肪族ビニルエーテルとしては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等、又はこれに対応するビニルチオエーテルが挙げられる。

環状ビニルエーテルとしては、例えば、2, 3-ジヒドロフラン、3, 4-ジヒドロフラン、2, 3-ジヒドロ-2H-ピラン、3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン、3, 4-ジヒドロ-2-メトキシ-2H-ピラン、3, 4-ジヒドロ-4, 4-ジメチル-2H-ピラン-2-オン、3, 4-ジヒドロ-2-エトキシ-2H-ピラン、3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-カルボン酸ナトリム等が挙げられる。

第2官能基としてのエポキシ基には、非脂環式エポキシ基及び脂環式エポキシ基が含まれる。非脂環式エポキシ基としては、例えば、1, 2-エポキシ基や、1, 3-エポキシ基等のアルキル基の炭素原子間に酸素原子によるエポキシ結合が形成されたものが挙げられる。脂環式エポキシ基としては、5又は6員環(有橋炭化水素も含まれる)において、環の隣接する炭素原子間に酸素原子がエポキシ結合したものが挙げられる。この内、脂環式エポキシ基よりも、非脂環式エポキシ基を使用することが実際上好ましい。

本発明で使用される樹脂においては、上記第1官能基と第2官能基とは、同一の樹脂中に存在していてもよく、また別個の樹脂中にそれぞれ存在していてもよい。カルボキシル基は、エポキシ基と反応すると、エステル結合を形成するとともに、2級の水酸基を生じる。また、ブロック化カルボキシル基は、ブロック基が外れることによって、遊離のカルボキシル基を形成し、上記と同様の反応を行う。本発明の硬化性樹脂組成物においては、このような官能基の相互反応によって、架橋(硬化)反応を生じ、樹脂を形成する。

#### I-4. ポリエポキシド (IX-B)

本発明の硬化性樹脂組成物のもう一つの構成成分であるポリエポキシド (IX-B) は、1分子中にエポキシ基を平均で2個以上、好ましくは2~10個、より好ましくは3~8個有する化合物であれば特に限定されない。

例えば、多価アルコールのグリシジルエーテル類 (B<sub>1</sub>) や多塩基酸のグリシジルエステル類 (B<sub>2</sub>) が挙げられる。

多価アルコールのグリシジルエーテル類 (B<sub>1</sub>) の例としては、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ソルビトールヘキサグリシジルエーテル等が挙げられる。

また、多塩基酸のグリシジルエステル類 (B<sub>2</sub>) の例として、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等が挙げられる。

本発明で好ましく用いられるポリエポキシド (B') は、エポキシ基含有エチレン性不飽和モノマー (e) 10~60重量%、好ましくは15~50重量%とエポキシ基を有しないエチレン性不飽和モノマー (h) 40~90重量%、好ましくは50~85重量%とを、共重合することにより得られるアクリルポリエポキシド (B') である。

エポキシ基含有エチレン性不飽和モノマー (e) が10重量%以下では硬化性が不足し、60重量%以上では硬くなりすぎて耐候性不足となる。

エポキシ基含有エチレン性不飽和モノマー (e) としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、 $\beta$ -メチルグリシジル(メタ)アクリレートおよび3,4-エポキシシクロヘキサニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。バランスのとれた硬化性と貯蔵安定性を示す塗料組成物を調製するためには、グリシジル(メタ)アクリレートを用いることが好ましい。

エポキシ基を有しないエチレン性不飽和モノマー (h) としては、酸無水物基含有ポリマー (A<sub>3</sub>) を調製するために酸無水物基を有しないエチレン性不飽和モ

ノマー (d<sub>1</sub>) として上述したモノマーが挙げられる。共重合も上述と同様に行いうる。

得られるアクリルポリエポキシド (B') の数平均分子量は、200～10000、好ましくは500～8000、より好ましくは800～5000である。数平均分子量が200を下回ると得られる塗膜の硬化性が低下し、10000を上回ると得られる塗料の固形分が低下する。また、エポキシ当量は、50～700、好ましくは80～600、より好ましくは100～500である。エポキシ当量が上記上限より大きいと塗料組成物の硬化性が不充分となる。また、下限より小さくすると硬くなりすぎて塗膜がもろくなるので好ましくない。

また、酸無水物基を有しないエチレン性不飽和モノマー (d<sub>1</sub>) を調製するためには、上述した水酸基含有エチレン性不飽和モノマー (d<sub>3</sub>) もエポキシ基を有しないエチレン性不飽和モノマー (h) として用いることができる。

特に、水酸基含有エチレン性不飽和モノマー (d<sub>3</sub>) をエポキシ基を有しないエチレン性不飽和モノマー (h) として用いた場合、得られる塗膜の密着性およびリコート性等が向上する。また、水酸基含有エチレン性不飽和モノマー (d<sub>3</sub>) をエポキシを有しないエチレン性不飽和モノマー (h) として用いて得られる、水酸基とエポキシ基とを有するアクリルポリエポキシドは、後述するように、カルボキシル基とカルボキシレート基とを有するアクリルポリカルボン酸 (A') と、水酸基およびエポキシの両方の官能基において反応し結合するので、より強固な塗膜を得ることができる。

得られるアクリルポリエポキシド (B') の水酸基価は、5～300mgKOH/g solid、好ましくは10～200mgKOH/g solid、より好ましくは15～150mgKOH/g solidである。水酸基価が300mgKOH/g solidを越えると、塗料固形分が低下したり硬化塗膜の耐水性が十分でなく、5mgKOH/g solid以下では密着性に劣る。

本発明で用いるのに特に好ましいポリエポキシド (B") は、(i) 前記の一般式 (4) で示される有機鎖、または、前記の一般式 (6) で示される有機鎖を有する水酸基含有エチレン性不飽和モノマー (d<sub>3</sub>) 5～70重量%と、(ii) エポキ

シ基含有エチレン性不飽和モノマー (e) 10~60重量%と、必要に応じて、(ii)  
i) 水酸基およびエポキシ基の両方共有しないエチレン性不飽和モノマー (d<sub>4</sub>)  
0~85重量%とを共重合することにより得られる。

この場合、水酸基とエポキシ基とを有するポリエポキシド (B'') は、1分子中にエポキシ基を、平均で好ましくは2~12個、より好ましくは3~10個、および水酸基を、平均で好ましくは0.5~10個、より好ましくは1~8個有する。

ポリエポキシド (B'') 成分は、硬化性樹脂組成物中の全固形分の重量を基準として10~80重量%、好ましくは20~70重量%、より好ましくは30~65重量%の量で配合されうる。ポリエポキシド (B'') の量が10重量%を下回ると得られる塗膜の硬化性が低下し、80重量%を越えると耐黄変性が悪化する。

#### I - 5. 抗酸化剤 (IX - C)

一般に、炭化水素系ポリマーは、製造、加工または使用時に、熱、光、酸素、機械的剪断力等の作用により酸化劣化を受ける。この酸化劣化はラジカル連鎖反応である自動酸化機構によることが知られている。ポリマーの酸化劣化を防止するための酸化防止剤は、一般に、フェノール系酸化防止剤及びアミン系酸化防止剤のようなラジカル連鎖禁止剤(一次酸化防止剤)と、リン系酸化防止剤及びイオウ系酸化防止剤のような過酸化物分解剤(二次酸化防止剤)とに分類される。

本発明の硬化性樹脂組成物に用いる抗酸化剤 (IX - C) は、フェノール系抗酸化剤 (C<sub>1</sub>)、ホスファイト系抗酸化剤 (C<sub>2</sub>) およびチオエーテル系抗酸化剤 (C<sub>3</sub>) である。いずれかを単独で用いても良いが、それぞれの抗酸化剤の抗酸化機構が異なるため、2種以上を組み合わせて用いた方が耐黄変性には効果がある。

フェノール系抗酸化剤 (C<sub>1</sub>) とホスファイト系抗酸化剤 (C<sub>2</sub>) またはチオエーテル系抗酸化剤 (C<sub>3</sub>) とを組合せて用いるのが好ましい。フェノール系抗酸化剤 (C<sub>1</sub>) とホスファイト系抗酸化剤 (C<sub>2</sub>) とを併用することが、耐黄変性向上のため特に好ましい。

フェノール系抗酸化剤 (C<sub>1</sub>) は、フェノールのオルソ位に、例えば、t-ブチ

ル基のような嵩高いバルキーな置換基をもつようなものが好ましい。なぜなら捕捉したラジカルの連鎖移動が起こり難く、安定性が増すからである。更に好ましくは、両側のオルソ位にバルキーな置換基を有するものが挙げられる。

フェノール系抗酸化剤 (C<sub>1</sub>) としては、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2, 4-ジ-*t*-ブチルフェノール、2-*t*-ブチル-4, 6-ジ-メチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2, 4, 6-トリ-*t*-ブチルフェノール、2, 6-*t*-ブチル-4-ヒドロキシメチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-2-ジメチルアミノ-*p*-クレゾール、*n*-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、スチレネートフェノール、2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス-(6-シクロヘキシル-4-メチルフェノール)、2, 2'-ブチリデン-ビス-(2-*t*-ブチル-4-メチルフェノール)、4, 4'-メチレン-ビス-(2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、1, 6-ヘキサンジオール-ビス-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、テトラキス-(メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート) メタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル) プタン、3, 9-ビス[1, 1-ジ-メチル-2-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ]エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン等が挙げられる。

好ましいフェノール系抗酸化剤 (C<sub>1</sub>) は、2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2-*t*-ブチル-4, 6-ジ-メチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2, 4, 6-トリ-*t*-ブチルフェノール、スチレネートフェノール、2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス-(6-シクロヘキシル-4-メチルフェノール)、4, 4'-メチレン-ビス-(2, 6-ジ

－t－ブチルフェノール)、テトラキス－(メチレン－3－(3', 5'－ジ－t－ブチル－4'－ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン等である。

市販のフェノール系抗酸化剤 (C<sub>1</sub>) としては、例えば、住友化学社製のスミライザー (Sumilizer) BHT、スミライザーS、スミライザーBP-76、スミライザーMD P-S、スミライザーBP-101、スミライザーGA-80、スミライザーBBM-S、スミライザーWX-R、スミライザーNW、スミライザーGM、スミライザーGS、及び旭電化社製のアデカスタブAO-20、アデカスタブAO-30、アデカスタブAO-40、アデカスタブAO-50、アデカスタブAO-60、アデカスタブAO-75、アデカスタブAO-80、アデカスタブAO-330、アデカスタブAO-616、アデカスタブAO-635、アデカスタブAO-658、アデカスタブAO-15、アデカスタブAO-18、アデカスタブ328、アデカスタブAO-37等が挙げられる。

ホスファイト系抗酸化剤 (C<sub>2</sub>) としては、例えば、トリス(イソデシル)ホスファイト、トリス(トリデシル)ホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、4, 4'－イソプロピリデン－ジフェノールアルキルホスファイト、トリス(モノ及びジ混合ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4－ジ－t－ブチルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ジ(2, 4－ジ－t－ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニル－ビスフェノールA－ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラトリデシル－4, 4'－ブチリデンビス－(3－メチル－6－t－ブチルフェノール)－ジホスファイト、ヘキサトリデシル1, 1, 3－トリス(2－メチル－4－ヒドロキシ－5－t－ブチルフェニル)ブタントリホスファイト等が挙げられる。

好みしいホスファイト系抗酸化剤 (C<sub>2</sub>) は、トリス(イソデシル)ホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニル－ビスフェ

ノールAペンタエリスリトールジホスファイト、テトラトリデシル-4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)ジ-ホスファイトなどである。

市販のホスファイト系抗酸化剤 (C<sub>2</sub>) としては、例えば、住友化学社製のスミライザーTNP、スミライザーTPP-R、スミライザーP-16や、旭電化社製のアデカスタブPEP-2、アデカスタブPEP-4C、アデカスタブPEP-8、アデカスタブPEP-8F、アデカスタブPEP-8W、アデカスタブPEP-11C、アデカスタブPEP-24G、アデカスタブPEP-36、アデカスタブHP-10、アデカスタブ2112、アデカスタブ260、アデカスタブP、アデカスタブQL、アデカスタブ522A、アデカスタブ329K、アデカスタブ1178、アデカスタブ1500、アデカスタブC、アデカスタブ135A、アデカスタブ517、アデカスタブ3010、アデカスタブTPP等が挙げられる。

チオエーテル系抗酸化剤 (C<sub>3</sub>) としては、例えば、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジトリデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ビス(2-メチル-4-(3-n-アルキルチオプロピオニルオキシ)-5-t-ブチルフェニル)サルファイド、ペンタエリスリトール-テトラキス-(β-ラウリル-チオプロピオネート)、2-メルカプトベンズイミダゾール等が挙げられる。

市販のチオエーテル系抗酸化剤 (C<sub>3</sub>) としては、例えば、住友化学社製のスミライザーTPL-R、スミライザーTPM、スミライザーTPS、スミライザーTP-D、スミライザーTL、スミライザーMB や、旭電化社製のアデカスタブA0-23、アデカスタブA0-412S、アデカスタブA0-503A等が挙げられる。

抗酸化剤(IX-C)は、硬化性樹脂組成物 (A' + IX-B + IX-C) 中の全固形分の重量を基準として0.1~10重量%、好ましくは0.5~8重量%、より好ましくは1~7重量%の割合で配合される。抗酸化剤の量が、0.1重量%を下回ると焼き付け時の黄変が顕著に認められ、10重量%を超えると塗膜の硬化性が低下する。

## II. 硬化性樹脂組成物

### II-1. 硬化性樹脂組成物の配合

本発明の硬化性樹脂組成物は、アクリルポリカルボン酸樹脂（A'）及びポリエポキシド（IX-B）または、アクリルポリカルボン酸樹脂（A'）、ポリエポキシド（IX-B）及び抗酸化剤（IX-C）を配合することにより得られる。

アクリルポリカルボン酸樹脂（A'）、ポリエポキシド（IX-B）及び抗酸化剤（IX-C）の配合は、当業者に周知の量および方法で容易に行うことができる。特に、カルボキシル基とカルボキシレート基とを有するアクリルポリカルボン酸樹脂（A\*'）を用い、ポリエポキシドとして水酸基とエポキシ基とを有するポリエポキシド（B'）を用いる場合は、耐酸性に優れた塗膜を形成する高固形分の硬化性樹脂組成物が得られる。

その場合は、アクリルポリカルボン酸樹脂（A\*'）に含有されるカルボキシル基と、ポリエポキシド（B'）に含有されるエポキシ基とのモル比が、1/1.2～1/0.6、好ましくは1/1.0～1/0.8となり、かつ、アクリルポリカルボン酸樹脂（A\*'）に含有されるカルボキシレート基とポリエポキシド（B'）に含有される水酸基とのモル比が、1/1.5～1/0.2、好ましくは1/1.2～1/0.25、より好ましくは1/1～1/0.3となるような量で配合を行うことが好ましい。

樹脂（A\*'）に含有されるカルボキシル基とポリマー（B'）に含有されるエポキシ基とのモル比が、1/1.2を下回ると塗膜が黄変し、1/0.6を上回ると得られる樹脂組成物の硬化性が低下する。樹脂（A\*'）に含有されるカルボキシレート基とポリマー（B'）に含有される水酸基とのモル比が、1/1.5を下回ると水酸基が過剰となるので耐水性が低下し、1/0.2を上回ると得られる樹脂組成物の硬化性が低下する。この配合量は、それぞれのポリマーの水酸基価、酸価およびエポキシ当量から当業者に周知の計算法により、計算することができる。

このようにして得られる本発明の硬化性樹脂組成物の硬化機構は、まず、加熱により、アクリルポリカルボン酸樹脂（A'）又は樹脂（A\*'）中のカルボキシル基とカルボキシレート基とが反応して、ポリマー中に酸無水物基が生成し、遊

離のモノアルコールが生成する。生成したモノアルコールは蒸発することにより系外へ除去される。ポリマー中に生成した酸無水物基は、ポリエポキシド(IX-B)中に含有される水酸基と反応することにより架橋点を形成し、再度カルボキシル基を形成する。このカルボキシル基は、ポリエポキシド(IX-B)中に存在するエポキシ基と反応することにより架橋点を形成する。このように、硬化が進行して高い架橋密度を提供することができる。

## II-2. ポリエステルポリカルボン酸

上述の必須成分の他に、本発明の硬化性樹脂組成物にはポリエステルポリカルボン酸(IX-D)のようなバインダー成分を必要に応じて配合することができる。得られる塗膜の固形分濃度を上げるのに有効である。

本発明の硬化性樹脂組成物に用いるポリエステルポリカルボン酸(IX-D)は、3個以上の水酸基を有するポリエステルポリオール(k)と酸無水物とをハーフエステル化反応させて得られる。

本発明において、ポリエステルポリオール(k)とは、エステル結合鎖を1個以上、好ましくは2個以上有する多価アルコールをいう。

本発明の硬化性樹脂組成物に用いるポリエステルポリカルボン酸(IX-D)は、酸価50～350mgKOH/g solid、好ましくは100～300mgKOH/g solid、より好ましくは150～250mgKOH/g solidおよび数平均分子量400～3500、好ましくは500～2500、より好ましくは700～2000、重量平均分子量/数平均分子量1.8以下、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.35以下を有する。

酸価が350mgKOH/g solidを越えると、ポリマー粘度が高くなりすぎ塗料組成物の固形分濃度の低下を招き、酸価が50mgKOH/g solidを下回ると、塗料組成物の硬化性が不足する。分子量が3,500を越えると、ポリマー粘度が高くなりすぎて取扱が困難となり、塗料組成物の固形分濃度の低下を招き、分子量が400を下回ると、塗料組成物の硬化性が不足または塗膜の耐水性が低下する。重量平均分子量/数平均分子量が1.8を越えると、塗膜の耐水性が低下または耐候性が低下する。

また、ポリエステルポリカルボン酸 (IX-D) は、水酸基価 150mgKOH/g solid 以下、好ましくは 5～100mgKOH/g solid、より好ましくは 10～80mgKOH/g solid を有してもよい。得られる塗膜の付着性が向上するからである。水酸基価が 150mgKOH/g を越えると塗膜の耐水性が低下する。

ハーフエステル化は、酸無水物基を有しないエチレン性不飽和モノマー (d<sub>1</sub>) として用いるカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーを調製するために上述した酸無水物を用いて、同様の操作で行いうる。但し、ポリエステルポリオール (k) の全ての水酸基をカルボキシル基に変性する必要はなく、水酸基を残してもよい。水酸基を有するポリエステルポリカルボン酸 (D<sub>1</sub>) は、水酸基を有しないポリエステルポリカルボン酸 (D<sub>2</sub>) に比べて、リコート性のような密着性に優れた塗膜を提供する。

また、水酸基とカルボキシル基とを有するポリエステルポリカルボン酸 (D<sub>3</sub>) は、後述するように、ポリエポキシド (IX-B) およびアクリルポリカルボン酸樹脂 (A') の両方と反応し結合しうるので、より強固な塗膜を得ることができる。1 分子中に平均 0.1 個以上の水酸基を有するものが好ましい。

一般に、ポリエステルポリオール (k) の OH 基のモル量に対する酸無水物基のモル量を 0.2～1.0 倍、特に 0.5～0.9 倍とすることが望ましい。OH 基のモル量に対する酸無水物基のモル量が 0.2 倍を下回ると得られる塗料組成物の硬化性が不足する。

ここで用いるポリエステルポリオール (k) は、酸無水物と反応して一分子当たり 2 個以上の酸官能性および上記の特性を有するポリエステルポリカルボン酸 (D) を提供するものである。

一般に、このようなポリエステルポリオール (k) は、少なくとも 3 個の水酸基を有する炭素数 3～16 までの低分子多価アルコールと線状脂肪族ジカルボン酸とを縮合させることにより調製される。低分子多価アルコールに線状の脂肪族基を導入することにより、得られる塗膜に可撓性が付与され耐衝撃性が向上する。

使用しうる低分子多価アルコールとしては、トリメチロールプロパン、トリメチ

ロールエタン、1, 2, 4-ブタントリオール、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、グリセリンおよびこれらの混合物が挙げられる。

ジカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、フマル酸およびこれらの混合物のような二塩基酸が挙げられる。また、無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ハイミック酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸無水物、無水ピロメリット酸およびこれらの混合物のような酸無水物も用いられる。

ポリエステルポリオール(k)は、通常のエステル化反応により合成される。すなわち、多価アルコールと多塩基酸による脱水縮合反応もしくは多価アルコールと酸無水物反応によるエステル化およびさらにアルキル成分との脱水反応によりポリエステル化する。このような操作により比較的低分子量のポリエステルポリオール(k)のオリゴマーが得られ、ハイソリッドの塗料組成物が提供される。

本発明に用いるのに特に好ましいポリエステルポリオール(k)は、低分子多価アルコールに $\epsilon$ -カプロラクトンのようなラクトン化合物を付加させて鎖延長することにより得られる。分子量分布がシャープとなるので、更に塗料組成物のハイソリッド化が可能となり、耐候性および耐水性に優れた塗膜が得られる。

この場合に特に好ましく用いられる低分子多価アルコールには、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

本発明で用いるラクトン化合物は、環内に酸素原子を有するために求核試薬と反応して開環し、末端に水酸基を生成する環状化合物であればよい。好ましいラクトン化合物は炭素数4～7個のものである。開環付加反応を起こし易いからである。

好適に用い得るラクトンの具体例には、既に列挙したものが挙げられるが、好

ましくは $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトンおよび $\gamma$ -ブチロラクトンが用いられる。

鎖延長は、通常の開環付加反応と同様の条件で行いうる。例えば、適当な溶媒中で、または無溶媒で、温度80~200°Cで5時間以内反応させることにより低分子多価アルコールが鎖延長されたポリエステルポリオール(k)が得られる。スズ系触媒を用いてもよい。

その際、低分子多価アルコールOH基のモル量に対し、ラクトン化合物のモル量は0.2~10倍量であり、好ましくは0.25~5倍量であり、より好ましくは0.3~3倍量である。OH基のモル量に対するラクトン化合物のモル量が0.2倍量を下回ると、樹脂が固くなつて塗膜の耐衝撃性が低下し、10倍量を越えると塗膜の硬度が低下する。

ポリエステルポリカルボン酸(IX-D)成分は、硬化性樹脂組成物中の全固形分の重量を基準として70重量%まで、好ましくは5~50重量%、より好ましくは10~40重量%の量で配合されうる。ポリエステルポリカルボン酸(IX-D)の量が5重量%を下回ると得られる塗料の固形分濃度が上がりず、70重量%を越えると得られる塗膜の耐候性が低下する。

### II-3. シリコーンポリマー(IX-L)

本発明の硬化性樹脂組成物には、シリコーンポリマー(IX-L)のようなバインダー成分を必要に応じて配合することができる。得られる塗膜の固形分濃度を上げるのに有効である。

本発明に好適に用いうるシリコーンポリマー(IX-L)は、例えば、エポキシ基及び/又はアルコキシ基を有するシリコーンポリマーである。

エポキシ基を有するシリコーンポリマー(L<sub>1</sub>)としては、例えば、日本ユニカー社製「NUCシリコーン」シリーズが挙げられる。

アルコキシ基を含有するシリコーンポリマー(L<sub>2</sub>)としては、例えば、信越

化学工業社製「KC89-S」等が挙げられる。

エポキシ基及びアルコキシ基を有するシリコーンポリマー（L<sub>3</sub>）としては、例えば、三菱化成社製「MKCシリケート MSEP 2」シリーズ、日本ユニカ社製「NUCシリコーン」シリーズが挙げられる。

このようなシリコーンポリマーの製造方法は、1990年有機ケイ素材料化学シンポジウム要旨集第29頁～第30頁に記載されている。エポキシ基は、鎖状又は環状の炭化水素鎖の中途又は末端に存在しうる。

本発明において、エポキシ当量とは、エポキシ基1g当量を含む化合物のg数を表し、アルコキシ当量とは、アルコキシ基1g当量を含む化合物のg数を表し、水酸基当量とは、水酸基1g当量を含む化合物のg数を表す。

このシリコーンポリマー（IX-L）のエポキシ当量は100～1500で、アルコキシ当量は50～1500である。エポキシ当量は、100未満では塗料の貯蔵安定性が劣り、1500を越えると硬化性が劣る。エポキシ当量の好ましい範囲は140～1000であり、更に好ましくは180～700である。アルコキシ当量の好ましい範囲は60～800であり、更に好ましくは80～500である。

このようなエポキシ基とアルコキシ基とを有するシリコーンポリマー（L<sub>3</sub>）成分は、硬化性樹脂組成物中の全固形分の重量を基準として30重量%まで、好ましくは3～20重量%、より好ましくは5～15重量%の量で配合されうる。

シリコーンポリマー（L<sub>3</sub>）成分の量が30重量%を越えると得られる塗料の貯蔵安定性が低下する。

本発明においては、上記エポキシ基及び/又はアルコキシ基を有するシリコーンポリマー（L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>及びL<sub>3</sub>）とともに、または、これらに代えて、水酸基とカルボキシル基とを含有するシリコーンポリマー（L<sub>4</sub>）も用いうる。上記水酸基とカルボキシル基とを有するシリコーンポリマー（L<sub>4</sub>）は、水酸基を有するシリコーンポリマーと酸無水物基含有化合物とをハーフエステル化反応させることにより得られる。

このシリコーンポリマー (L<sub>4</sub>) の数平均分子量は500～6000、好ましくは1000～4500であり、水酸基価は2～120mgKOH/g solid、好ましくは10～80mgKOH/g solidであり、酸価は20～180mgKOH/g solid、好ましくは35～150mgKOH/g solidである。数平均分子量、水酸基価または酸価が上記の範囲の上限を上回ると十分に高固形分の塗料の調製が困難となり、下限を下回ると得られる塗料の硬化性が低下する。

水酸基を有するシリコーンポリマーは市販されており、例えば、信越シリコーン社製KR-2001、日本ユニカー社製NUC-Siliconeシリーズ等が挙げられる。

水酸基を有するシリコーンポリマーは、1分子内に平均3～12個の水酸基を有することが好ましい。この平均水酸基数が3未満では硬化性不足となり、12を越えると粘度が高くなり塗料組成物とした際の固形分を多くすることが難しくなる。

上記酸無水物基含有化合物は、室温～120℃、常圧のような通常の反応条件において水酸基と反応することによりカルボキシ官能性を提供する化合物であれば特に限定されない。炭素数8～12の飽和又は不飽和の環状の基を有する酸無水物基含有化合物を使用すると樹脂の相溶性が良好となり好ましい。

上記酸無水物基含有化合物としては、例えば、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸等が挙げられる。

上記水酸基含有シリコーンポリマーと酸無水物基含有化合物とのハーフエステル化反応は通常の方法に従い、例えば、室温～120℃の温度で30分～8時間行われる。120℃を越える条件で長時間反応を行うと、ポリエステル化反応が生じることにより高分子量のシリコーンポリエステル (IX-L) が生成する。このようなシリコーンポリエステル (IX-L) は、官能基数が少なく高粘度となるので、本発明に使用するのに、好ましくない。

このような水酸基とカルボキシル基とを含有するシリコーンポリマー (L<sub>4</sub>)

成分は、硬化性樹脂組成物中の全固形分の重量を基準として30重量%まで、好ましくは3～20重量%、より好ましくは5～15重量%の量で配合されうる。シリコーンポリマー（L<sub>4</sub>）成分の量が30重量%を越えると得られる塗料の貯蔵安定性が低下する。

エポキシ基とアルコキシ基とを有するシリコーンポリマー（L<sub>3</sub>）成分と水酸基とカルボキシル基とを含有するシリコーンポリマー（L<sub>4</sub>）成分とを併用する場合は、その合計量が硬化性樹脂組成物中の全固形分の重量を基準として30重量%まで、好ましくは3～20重量%、より好ましくは5～15重量%の量で配合されうる。シリコーンポリマー（L<sub>3</sub>+L<sub>4</sub>）成分の量が30重量%を越えると得られる塗料の貯蔵安定性が低下する。

#### II-4. 硬化触媒

上記成分の他にも、本発明の硬化性樹脂組成物には、硬化触媒（IX-F）が用いられる。例えば、4級アンモニウム塩のような酸とエポキシとのエステル化反応に通常用いられる硬化触媒（F<sub>1</sub>）を含んでもよい。本発明の硬化性樹脂組成物に用い得る他の触媒（F<sub>2</sub>）の具体例には、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリドもしくはプロミド、テトラブチルアンモニウムクロリドもしくはプロミド、サリチレートもしくはグリコレート、パラトルエンスルホネート、ナイトレート、ジブチルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリメチルベンジルアンモニウムジブチルホスフェート、トリメチルセチルアンモニウムブチルホスフェート、オクチルトリメチルアンモニウムジメチルホスフェート、ドデシルトリメチルアンモニウムジフェニルホスフェート等が挙げられる。これらの硬化触媒は混合して用いてもよい。

硬化触媒（IX-F）は、樹脂組成物固形分に対し一般に0.01～3.0重量%、好ましくは0.1～1.5重量%、より好ましくは0.4～1.2重量%の配合量で用いうる。用いる触媒（IX-F）の量が0.01重量%を下回ると硬化性が低下し、3.0重量%を上回ると貯蔵安定性が低下する。

## II-5. スズ系触媒 (IX-G)

また、特開平2-151651号公報および同第2-279713号公報に記載のように、スズ系の化合物をこれらと併用してもよい。スズ系触媒 (IX-G) には、例えば、ジメチルスズビス(メチルマレート)、ジメチルスズビス(エチルマレート)、ジメチルスズビス(ブチルマレート)、ジブチルスズビス(ブチルマレート)等が挙げられる。

スズ系の化合物 (IX-G) は、樹脂組成物固形分に対し一般に0.2~6重量%、好ましくは0.3~4.0重量%、より好ましくは0.4~3.0重量%の配合量で用いよう。用いるスズ系の化合物 (IX-G) の量が0.2重量%を下回ると貯蔵安定性が低下し、6重量%を上回ると耐候性が低下する。硬化触媒 (IX-F) とスズ系化合物 (IX-G) とを併用する場合は、硬化触媒 (IX-F) とスズ化合物 (IX-G) の重量比は1/4~1/0.2とすることが好ましい。

## II-6. その他添加剤 (H)

架橋密度を上げ、耐水性の向上をはかるために、本発明の硬化性樹脂組成物にブロック化イソシアネートを加えてよい。また、塗装膜の耐候性向上のために、紫外線吸収剤およびヒンダードアミン光安定剤、酸化防止剤等を加えてよい。

更にレオロジーコントロール剤として架橋樹脂粒子 (IX-E) や、外観の調整の為表面調整剤を添加してもよい。

架橋樹脂粒子 (IX-E) を用いる場合は、本発明の硬化性樹脂組成物の樹脂固形分100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の量で添加される。架橋樹脂粒子の添加量が10重量部を上回ると外観が悪化し、0.01重量部を下回るとレオロジーコントロール効果が得られない。

更にまた、粘度調整等のために希釈剤としてアルコール系溶剤(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、およびブタノール等)、ヒドロカーボン系、およびエステル系等の溶剤を使用してもよい。

また、本発明で用いる樹脂は酸基を官能基として有する。したがって、アミンで中和することにより、水を媒体とする水性樹脂組成物とすることも可能である。

### III. 塗料組成物及び塗膜の製造

本発明の塗料組成物の製造法は特に限定されず、当業者に周知の全ての方法を用いる。

本発明の塗料組成物は、スプレー塗装、刷毛塗り塗装、浸漬塗装、ロール塗装、流し塗装等により塗装しうる。基板は必要に応じ、下塗りまたは中塗りされていてもよい。下塗り塗料および中塗り塗料は公知のものを用いる。

本発明の塗料組成物はいかなる基板、例えば木、金属、ガラス、布、プラスチック、発泡体等、特に、プラスチックおよび金属表面、例えばスチール、アルミニウムおよびこれらの合金に有利に用いる。一般に、膜厚は所望の用途により変化する。多くの場合、0.5～3ミルが有用である。

基板への塗装後、塗膜を硬化させる。硬化は100～180°C、好ましくは120°C～160°Cで高い架橋度の硬化塗膜を得られる。硬化時間は硬化温度等により変化するが、120°C～160°Cで10～30分の硬化が適当である。

本発明に係わる硬化性樹脂組成物は、ハイソリッドの塗料が調製でき、その塗料により得られる皮膜は、酸性雨に対する耐酸性、耐すり傷性、耐黄変性および外観に優れ、極めて有用な組成物である。

次に、本発明のXについて、以下に詳しく説明する。

本発明で使用されるカルボキシル基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、 $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、 $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシエチルマレイン酸、 $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸、マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル(アルキル基の炭素数1～12)、テトラヒドロフタル酸、及びこれらの酸無水物からなる群から選ばれた1種以上が挙げられる。これらのうちアクリル酸、

メタクリル酸が特に好ましい。

本発明は、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和モノマーにラクトンを開環重合させラクトン変性カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和モノマーを製造するに際し、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和モノマーの反応モル比率を1より大きくして反応させて得られる組成物より成る。さらに詳しくは、酸素を含む雰囲気中、ラクトンとカルボキシル基含有重合性不飽和モノマーとを、1000 ppmよりも少ない触媒及びカルボキシル基含有重合性不飽和モノマーの重合を防ぐための1000 ppmよりも少ない抑制剤の存在下に、約80～約140℃の温度で反応させて得られる組成物より成る。

カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和モノマーに対するε-カプロラクトンの使用量は、目的物の分子量に応じて決まる量であり、また特に触媒量、溶媒の種類、溶媒量によって影響を受けるが、ラクトン連鎖を低減させる為に、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和モノマー1モルに対して、0.3以上1モル未満、好ましくは0.35～1モル、更に好ましくは0.5～0.75モル反応させる。ラクトンの反応量が1モル以上では、ラクトン連鎖が多くなり、例えば塗料原料として用いると硬化反応性や柔軟性は良くなる反面、硬化物の硬度や耐酸性が低下する。又、0.35より小さいと耐擦傷性が悪くなる。

本発明Xの第15～16で使用しうる触媒としては、例えば、塩化アルミニウム、塩化第二スズなどのルイス酸及び硫酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、スルホン酸型イオン交換樹脂等のブレンステッド酸が挙げられるが、反応液に溶解する触媒がよく、硫酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸が好ましい。

触媒の使用量はカルボキシル基含有重合性不飽和モノマー100重量部に対して0.1～50重量部が好ましく、0.1～20重量部がさらに好ましいが、スルホン酸型イオン交換樹脂を用いる場合には硫酸、p-トルエンスルホン酸等に比べ多量必要とする。

本発明の第15～16で使用しうる触媒としては、従来、塩化アルミ、塩化第

ニスズ、硫酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、スルホン酸型イオン交換樹脂等が用いられているが、高温で $\epsilon$ -カプロラクトンを付加しようとしても、(メタ)アクリル酸自体が熱重合を起し、目的物を得ることは困難であるか、又は生成物の着色が見られる。低温ではアクリル酸自体の重合は防止できても $\epsilon$ -カプロラクトンの開環反応速度が非常に遅い。

本発明では、触媒活性が強く、80～130℃の低い温度、かつ少ない触媒量で十分反応が進行し、得られた生成物の着色の少ない触媒を使用することが望ましい。このような観点からハロゲン化第一スズ、モノブチルスズトリース-2-エチルヘキサネート、オクタン酸第一スズ、ジブチルスズジラウレート等の触媒を使用する。これらの中でも、モノブチルスズトリース-2-エチルヘキサネートを用いることが着色がより低減でき、触媒濃度を増やすことが出来、反応時間短縮の点でも非常に優れていてより好ましい。

この触媒を用いる場合の添加量としては、1～1000 ppm好ましくは10～500 ppmである。

これにより低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物の合成に有用なラクトン連鎖を低減させた低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物を製造し得ることになる。ラクトン連鎖を低減の一方、未反応のカルボキシル基含有重合性不飽和モノマーが残存することになるが、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーを単独で用いることも多く、50 wt%以下であれば混合モノマーであっても許容可能となることが多い。

しかしながら、実際には、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー1モルに対し、ラクトンを1モル反応させた場合、反応物は、前記式(1)で表される化合物である。

反応組成物には、n=0の未反応物から、n=1、2、3、4、5…のポリラクトンに到るまで統計的に分布する。ここでnは2以下であることが好ましく、組成物中のnの平均値は0.3以上、1.0未満である。

しかしながら、これらを分離精製することは工業的に難しい為、2連鎖以上の

ものの生成量を少なくする為に、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー1モルに対し $\epsilon$ -カプロラクトン等のラクトンの仕込反応量を1未満に低減する。

ラクトンモノマーとしては、5, 6, 7, 8員環のラクトンが好ましく、例えば、 $\epsilon$ -カプロラクトン及び/又はバレロラクトン等が挙げられる。又、ラクトンとして $\epsilon$ -カプロラクトンを使用する場合、 $\epsilon$ -カプロラクトン以外にもトリメチルカプロラクトンやバレロラクトンのような他の環状ラクトンを一部併用することもできる。

本発明の第15～16に係る低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー量体組成物は反応マスから未反応（メタ）アクリル酸を分離除去して得られる。未反応（メタ）アクリル酸を分離除去方法としては、蒸留分離、塩基性物質による中和分離（さらに、必要により水洗してもよい）、イオン交換分離等が挙げられる。

本発明において使用しうる溶媒としては、触媒、ラクトン及びカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和モノマーと反応しないものであり、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が挙げられる。また無溶媒でも製造することができる。

本発明の低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物の製造方法を具体的に述べると、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和モノマー100部に対し、触媒、及び必要に応じて重合防止剤として、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、BHT、フエノチアジン等を0.01～1重量%、好ましくは0.03～0.5重量%加え、反応温度40～150℃、好ましくは60～150℃で、ラクトンを一括又は連続的に加えて反応させる。

溶媒の量としては、例えば、反応液中（溶媒量が）0～95重量%の濃度で使用できる。

本発明の上記した製造法により製造される低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物は、残留ラクトンの含有量が0～10重量%（以下、GPC面積%）であり、低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマーの含有量が20重量%

以上 50 重量%までであり、ジ(メタ)アクリレート副生物の含有量が 2 重量% 又はそれ以下であり、ミカエル付加、アクリル重合、エステル交換又はその他の副反応から得られる副生物の含有量が 10 重量%以下であり、触媒の含有量が 1000 ppm よりも少なく、重合抑制剤の含有量が 1 %以下である。

本発明の低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物は、他のラジカル重合性モノマーと共に重合させることにより、架橋剤との反応性がすぐれ、かつ、可撓性に富んだアクリルポリオール樹脂を提供することができる。また、ポリイソシアネート類と反応させてウレタン結合を含む、可撓性多官能(メタ)アクリレートの合成に有用である。本発明によつて製造した生成物は上記のように塗料の他に、光硬化性樹脂、光硬化性樹脂の反応性稀釈剤、A S・A B S樹脂の可撓性付与剤、アクリル樹脂、粘着剤、接着剤、可撓性のあるメガネレンズ、アクリルエマルジョン(特に反応タイプ)、不飽和ポリエステル樹脂のスチレンに代る可撓性のある反応性稀釈剤、重合性ポリウレタンエラストマー、等の材料としても応用できる。

本発明の低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物と共に重合させる他のラジカル重合性モノマーとしては、イソシアネート基含有不飽和モノマー、活性水素含有重合性モノマー及びその他の重合性不飽和モノマーが挙げられる。

その他の重合性不飽和モノマーとしては、次のものが例示される。

(メタ)アクリル酸エステルとして、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル等の(メタ)アクリル酸の炭素数 1~20 のアルキル又は環状アルキルエステル；(メタ)アクリル酸メトキシブチル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシブチル等の(メタ)アクリル酸の炭素数 2~8 のアルコキシアルキルエステ

ルが挙げられる。

(メタ) アクリル酸エステル以外のものとして、例えばグリシジル (メタ) アクリル酸エステル；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、(メタ) アクリロニトリル、(メタ) アクロレイン、ブタジエン、イソプレン等が挙げられ、これらは混合して使用することができる。

活性水素含有重合性モノマーとしては、下記水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステル、アミノ基含有 (メタ) アクリル酸エステル等が挙げられ、これらは混合して使用することができる。

水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステルとしては、例えばヒドロキシエチル (メタ) アクリル酸エステル、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリル酸エステル等の (メタ) アクリル酸の炭素数 2～8 のヒドロキシアルキルエステル等が挙げられ、これらは混合して使用することができる。

アミノ基含有 (メタ) アクリル酸エステルとしては、例えばジメチルアミノエチル (メタ) アクリル酸エステル、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリル酸エステルなどの (メタ) アクリル酸のアミノアルキルエステル；(メタ) アクリルアミド等が挙げられ、これらは混合して使用することができる。

イソシアネート基含有モノマーとしては、例えばイソシアネートエチル (メタ) アクリル酸エステル、イソシアネートプロピル (メタ) アクリル酸エステル、イソシアネートブチル (メタ) アクリル酸エステル、イソシアネートヘキシル (メタ) アクリル酸エステル、 $m$ -イソプロペニル- $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメチルベンジルイソシアネート、 $m$ -エチレニル- $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメチルベンジルイソシアネートなどが挙げられ、さらにヒドロキシエチル (メタ) アクリル酸エステル等の前記活性水素含有重合性モノマーにヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物を付加してなる不飽和化合物が挙げられ、これらは混合して使用することができる。

上記のラジカル重合性モノマーは、混合して使用することも可能であり、所望の物性に応じて選択して使用される。

本発明のアクリル樹脂は、本発明の低カプロラクトン変性ポリエステル不飽和単量体及び上記のラジカル重合性モノマーを公知の溶液重合法によりラジカル重合開始剤の存在下でラジカル重合することによって製造される。

上記ラジカル重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、クミルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサンエート等の過酸化物開始剤や、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等のアゾ系開始剤が使用できる。

溶液重合に用いる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン；酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、セロソルブアセテート等のエステル系；ジオキサン、エチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル系；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系などの溶剤が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して使用できる。

上記重合に使用する反応器としては、攪拌機、乾燥管付き還流冷却器を備えた反応器や、二軸押出機が好ましく使用される。

重合温度、重合時間は、本発明の低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物及び上記のラジカル重合性モノマーのそれぞれの種類、仕込み比率、触媒の種類と量、さらには反応装置により異なり、特に制限されるものではなく、目的とするアクリル樹脂の用途、例えば塗料なら要求される塗膜物性等により適宜決められる。

このようにして得られた低カプロラクトン変性ポリエステル不飽和モノマーを含む反応液から、中和、吸着等の処理により酸性触媒を除去し、又必要に応じて水洗、蒸留等の操作により、低カプロラクトン変性ポリエステル不飽和モノマーの单一品、又は $\epsilon$ -カプロラクトンの付加モル数の異なる混合物が得られる。

得られた低カプロラクトン変性ポリエステル不飽和モノマーの構造は、NMR、元素分析、GPC分析、酸価、二重結合の測定などにより同定確認することがで

きる。

本発明によれば、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和モノマーに含まれるラジカル重合性官能基と同一のラジカル重合性官能基を有する低カプロラクトン変性ポリエステル不飽和モノマーが、短かい工程で、しかも工業的に容易に製造することができ、得られた低カプロラクトン変性ポリエステル不飽和モノマーは、ラジカル重合性不飽和基を1個有し、また末端にカルボキシル基を有しているので、これを利用して熱硬化性塗料、接着剤、架橋剤、エマルジョン安定剤、分散剤、乳化剤などの原料、中間体として広範囲な応用が期待される。

また、本発明の低カプロラクトン変性ポリエステル不飽和モノマーを使用する組成物は、組成物のTgを上げてタックをなくすことが出来るので、特に電気材料分野等で有用である。

### 実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、以下の例中において、部及び%は、特に断りの無い限り、すべて重量基準である。

I 及び II.

#### 実施例 1

空気導入管、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた4つロフラスコに2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル(2-HEMA) 2446部(18.8モル)、ε-カプロラクトン(ε-CL) 1610部(14.1モル)、重合抑制剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル(HQME) 1.99部、反応触媒として塩化第1スズ(SnCl<sub>2</sub>) 0.199部を入れ、空気を通じながら100°Cで23時間反応させた。ε-カプロラクトンの反応率は99.4%、反応物の色相は20(APH)

A) であつた。

得られたラクトン変性 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物に他のモノマーを共重合させたところ良好なアクリルポリオール樹脂を得た。

#### 実施例 2

空気導入管、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた4つロフラスコに、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル(2-HEMA) 2446部(18.8モル)、 $\epsilon$ -カプロラクトン( $\epsilon$ -CL) 1610部(14.1モル)、重合抑制剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル(HQME) 1.99部、反応触媒としてモノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート0.795部を入れ、空気を通じながら100°Cで6.5時間反応させた。 $\epsilon$ -カプロラクトンの反応率は99.3% (表2参照)、反応物の色相は20 (APHA) であつた。

得られたラクトン変性 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物に他のモノマーを共重合させたところ良好なアクリルポリオール樹脂を得た。(実施例5参照)

#### 実施例 3

空気導入管、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた4つロフラスコに、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル(2-HEMA) 2446部(18.8モル)、 $\epsilon$ -カプロラクトン( $\epsilon$ -CL) 1073部(9.4モル)、重合抑制剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル(HQME) 1.72部、反応触媒としてモノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート0.690部を入れ、空気を通じながら100°Cで7時間反応させた。 $\epsilon$ -カプロラクトンの反応率は99.6%、反応物の色相は30 (APHA) であつた。

得られたラクトン変性 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物に他のモノマーを共重合させたところ良好なアクリルポリオール樹脂を得た(実施例6参照)。

#### 実施例 4

実施例1と同様の装置に、2-ヒドロキシエチルアクリル酸エステル(2-H

EMA) 504部(3.8モル)、 $\epsilon$ -カプロラクトン248部(2.2モル)、重合抑制剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル0.368部、モノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート0.148部を仕込み、空気を通じながら100℃、7時間反応させたところ、 $\epsilon$ -カプロラクトンの反応率は99.3%、反応物の色相は25(APHA)であつた。

得られた組成物を他のモノマーと共に重合させたところ良好なアクリルポリオール樹脂を得た(実施例5参照)。

#### 比較例1

実施例1と同様な装置に、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル2446部(18.8モル)、 $\epsilon$ -カプロラクトン2146部(18.8モル)、重合抑制剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル2.25部、触媒としてモノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート0.900部を入れ、空気を通じながら100℃で8時間反応させた。 $\epsilon$ -カプロラクトンの反応率は99.0%、反応物の色相は25(APHA)であつた。

得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物に他のモノマーと共に重合させたところ良好なるアクリルポリオール樹脂を得た(比較例7参照)。

#### 比較例2

実施例1と同様な装置に、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル799部(6.1モル)、 $\epsilon$ -カプロラクトン701部(6.1モル)、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.735部、テトラブチルチタネート(TBT)0.147部を入れ、空気を通じながら100℃、64時間反応させたところ $\epsilon$ -カプロラクトンの反応率は99.6%、反応物の色相は50(APHA)であつた。

得られた組成物を実施例5と同じように共重合させたところ反応中に増粘し、遂にはゲル化し、アクリルポリオール樹脂を得ることはできなかつた。

#### 比較例3

実施例1と同じ装置に、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル1816

部 (14.0モル) 、  $\epsilon$ -カプロラクトン 3184部 (27.9モル) 、ハイドロキノンモノメチルエーテル 2.50部、モノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート 1.00部を入れ、空気を通じながら 100°C で 8.5 時間反応させたところ、 $\epsilon$ -カプロラクトンの反応率は 99.2%、反応物の色相は 25 (APHA) であつた。

得られたラクトン変性 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物に他のモノマーを共重合させたところ良好なアクリルポリオール樹脂を得た (比較例 9、10 参照)。

#### 比較例 4

実施例 1 と同じ装置に、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル 1816 部 (14.0モル) 、 $\epsilon$ -カプロラクトン 4776部 (41.8モル) 、ハイドロキノンモノメチルエーテル 3.30部、モノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート 1.32部を入れ、空気を通じながら 100°C で 8 時間反応させたところ、 $\epsilon$ -カプロラクトンの反応率は 99.2%、反応物の色相は 25 (APHA) であつた。

得られたラクトン変性 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物に他のモノマーを共重合させたところ良好なアクリルポリオール樹脂を得た (比較例 11 参照)。

#### 比較例 5

実施例 1 と同じ装置に、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル 1816 部 (14.0モル) 、 $\epsilon$ -カプロラクトン 6364部 (55.8モル) 、ハイドロキノンモノメチルエーテル 4.10部、モノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート 1.64部を入れ、空気を通じながら 100°C で 8.5 時間反応させたところ、 $\epsilon$ -カプロラクトンの反応率は 99.2%、反応物の色相は 30 (APHA) であつた。

尚、上記実施例及び比較例における  $\epsilon$ -カプロラクトンの理論上の付加モル数

は次の通りである。

実施例 1 :  $n = 0, 75$ 、実施例 2 :  $n = 0, 75$ 、実施例 3 :  $n = 0, 50$ 、  
実施例 4 :  $n = 0, 50$ 、比較例 1 :  $n = 1$ 、比較例 2 :  $n = 1$ 、比較例 3 :  $n = 2$ 、比較例 4 :  $n = 3$ 、比較例 5 :  $n = 4$

$n = 0, 50$  のものを FM 0, 5、 $n = 0, 75$  のものを FM 0, 75、 $n = 1$  のものを FM 1、 $n = 2$  のものを FM 2、 $n = 3$  のものを FM 3、 $n = 4$  のものを FM 4 等と表記する。

なお、FM はメタクリル酸シリーズを、FA はアクリル酸シリーズを表す。

実際に上記で得られた組成物の GPC からの  $\epsilon$ -カプロラクトンの連鎖分布を表 1 及び図 1 に示す。% は GPC 面積% を示す。

【表 1】

表 1

CLM 数	0 (HEMA)	1	2	3	$\geq 4 *$	$> 5$	$0_4 \sim \geq$	$M_v / M_n$	$\geq 2$ (%)	$\geq 3$ (%)
参考例 1	27.0	36.7	24.3	9.5	2.5		100.0	1.27	36.3	12.0
参考例 2	26.3	36.3	24.5	9.6	3.3		100.0	1.24	37.4	12.9
参考例 3	38.2	38.3	17.7	4.8	1.0		100.0	1.21	23.5	5.8
参考例 4	35.1	39.5	19.0	5.2	1.1		100.0	1.22	25.4	6.4
参考比較例 1	19.9	28.3	26.9	15.4	9.5		100.0	1.30	51.8	24.9
参考比較例 3	6.2	16.7	25.9	23.2	15.7	12.3	87.7	1.28	77.1	51.2
参考比較例 4	3.1	8.1	17.0	21.9	20.7	29.3	70.7	1.28	88.8	71.8
参考比較例 5	1.4	3.9	9.9	16.4	19.6	48.9	51.1	1.26	94.8	84.9

\* CLM 付加数が 5 以上のピークが小さく第 4 ピークとの分離が出来ない場合、 $\geq 4$  で表示。

参考比較例 2 は、ゲル化が起こった為、測定できず。

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 5 の反応組成、反応条件及び反応物の性状をまとめて表 2 及び表 3 に示す。

【表 2】

表 2

		参考例 1	参考例 2	参考例 3	参考例 4
反応組成	2 - HEMA (モル)	1	1	1	—
	2 - HEA	—	—	—	1
	ε - CL	0.75	0.75	0.5	0.5
	HQME (ppm)	500	500	500	500
	SnCl <sub>2</sub> (ppm)	50	—	—	—
	MBTTH (ppm) *	—	200	200	200
	TBT (ppm)	—	—	—	—
反応条件	反応温度 (℃)	100	100	100	100
	反応時間 (hrs)	23	6.5	7.0	7.0
反応物 の性状	ε - CL 反応率 (%)	99.4	99.3	99.6	99.3
	水酸基価 (mgKOH/g)	260	262	296	300
	酸価 (mgKOH/g)	3.6	3.5	4.0	3.7
	色相 (APHA)	20	20	30	25
	エチレンジリコールジメタクリレート 又はエチレンジリコールジアクリレート (%)	0.65	0.70	0.85	1.10

[\* MBm : モノブチルスズトリス - 2 - エチルヘキサネート]

【表3】

表3

		参考 比較例1	参考 比較例2	参考 比較例3	参考 比較例4	参考 比較例5
反応組成	2-HEMA (モル)	1	1	1	1	1
	2-HEA	—	—	—	—	—
	ε-CL	1.0	1.0	2.0	3.0	4.0
	HQME (ppm)	500	500	500	500	500
	SnCl <sub>2</sub> (ppm)	—	—	—	—	—
	MBTTH (ppm) *	200	—	200	200	200
反応条件	反応温度 (°C)	100	100	100	100	100
	反応時間 (hrs)	8.0	64	8.5	8.0	8.5
	ε-CL反応率 (%)	99.0	99.6	99.2	99.2	99.2
反応物の性状	水酸基価 (mgKOH/g)	223	225	153	116	94
	酸価 (mgKOH/g)	3.7	3.7	2.7	2.0	1.7
	色相 (APHA)	25	50	25	25	30
	エチレンギリコールジメタクリレート又はエチレンギリコールジアクリレート (%)	0.35	3.96	0.28	0.20	0.15

## 実施例5

温度計、還流冷却器、窒素ガス導入口、攪拌機を備えた4つロフラスコに酢酸ブチル50部、トルエン50部、ジターシヤリブチルパーオキシド(DTBPO)1.0部を仕込み、115°Cまで昇温し、115°Cに達したところでスチレン17.3部、ブチルメタクリル酸エステル17.3部、ブチルアクリル酸エステル17.3部、メタクリル酸2.0部、実施例2で合成したε-カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物46部、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル0部、アゾビスイソブチロニトリル1.0部を3時間で滴下し更に4時間反応を継続し、良好なアクリルポリオール樹脂透明溶液(a-1)を得た。原料組成及び樹脂溶液の性状をそれぞれ表4及び表5に、ε-カプロラクトン/HEMA仕込比率とε-カプロラクトン連鎖分布比率の関係

を表6及び図2に示す。

## 実施例 6 及び比較例 6～11

実施例3、比較例1～4で得たε-カプロラクトン変性アクリル酸エステル組成物のモノマー及びHEMAを、実施例5と同様の装置、配合条件で重合させたところ、実施例3及び比較例3、4で得られたモノマーからは良好なアクリルポリオール樹脂透明溶液を得ることができたが、比較例2で得たモノマーの場合は重合途中において反応液が増粘ゲル化に到り、樹脂溶液を得ることができなかつた。

各実施例及び比較例の原料組成及び樹脂溶液の性状をそれぞれ表4及び表5に、  
 $\epsilon$ -カプロラクトン/HEMA仕込比率と $\epsilon$ -カプロラクトン連鎖分布比率の関  
 係を表6及び図2に示す。

[表 4]

表 4

【表5】

表5

		参考例5	参考例6	参考比較例6	参考比較例7	参考比較例8	参考比較例9	参考比較例10	参考比較例11
アクリルボリオール樹脂溶液	a-1	a-2	RA-1	RA-2	RA-3	RA-4	RA-5	RA-6	
アクリルボリオール樹脂溶液の性状	固体分(%)	50.1	51.1	50.0	50.0	50.6	50.5	50.3	51.1
	粘度(cp25°C)	650	1210	550	560	800	750	680	1120
	色相(APHA)	35	35	30	30	30	30	35	35
(Solid換算で)	酸価(mgKOH/g)	15.8	16.5	16.2	16.3	16.2	16.2	15.8	16.5
(Solid換算で)	水酸基価(mgKOH/g)	120	123	120	118	118	121	120	120
	Tg(°C)	6	10	22	0	5	-19	1	2

【表6】

表6

			ε-カプロラクトン連鎖分布比率(%)					比率(%)	
連鎖数→			0	1	2	3	4	≥5	≥2
参考例	5	FM0.75	26.3	36.3	24.5	9.6	3.3	0.0	37.4
	6	FM0.5	38.3	38.3	17.7	4.8	1.0	0.0	23.5
参考比較例	6	HBMA	100.0						
	7	FM1	19.9	28.3	26.8	15.4	9.5	0.0	51.8
	8	FM1 + HEMA	31.6	24.2	22.9	13.2	8.1	0.0	44.2
	9	FM2	6.2	16.7	25.9	23.2	15.7	12.3	77.1
	10	FM2 + HEMA	34.0	11.8	18.2	16.3	11.0	8.7	54.2
	11	FM3 + HEMA	42.5	4.8	10.1	13.0	12.3	17.4	52.7

※上記FM-Numberはε-カプロラクトン/HEMA仕込比率を示す。

HEMAをε-カプロラクトン連鎖数0としてカウントした。

アクリルポリオール樹脂の重合において、得られるOHVを120に、又Tgを0～10℃に設定した上記実施例の5、6、比較例の7、8、10、11において、実施例の5及び6がε-カプロラクトンの単一付加物（n=1）の割合が高く、かつアクリルポリオール樹脂のメラミン硬化物の硬度が下がるε-カプロラクトンの二連鎖以上の付加物の割合が低くなることが分かる。

これらの二連鎖以上のε-カプロラクトン付加物の割合が少ないものを、例えば自動車用トップコートの塗料材料として用いる場合、塗膜の硬度、仕上り外観、耐候性、耐酸性、耐汚染性、光沢、柔軟性、耐擦傷性のバランス良い塗膜を作ることが出来る。

### 実施例III.

#### 1. クリヤー塗料の調製

クリヤー塗料（Cシリーズ）は、以下の表III-7に示す配合に基づいて調製した。比較クリヤー塗料（SCシリーズ）は、以下の表III-7に示す配合に基づいて調製した。

#### 2. ソリッドカラー塗料の調製

ソリッドカラー塗料の調製は、配合原料の樹脂と、メラミン樹脂との混合物に酸化チタンを加え、モーターミル（アイガージャパン製）で30分分散し、残りの配合成分を加えることによって行った。ソリッドカラー塗料（Sシリーズ）は、以下の表III-8に示す配合に基づいて調製した。比較ソリッドカラー塗料（RSシリーズ）は、以下の表III-8に示す配合に基づいて調製した。

### 塗料性能評価

#### 1. テストピースの調製

被塗物として、ポリオレフィン系樹脂（三井化学製X50）で成形したテストピースをイソプロピルアルコールで洗浄した後、石油ベンジンで洗浄した。

#### 2. テストピースへの塗装

### (1) クリヤー塗料の場合

テストピースにプライマー（日本油脂製プライマツクNo. 1500）を15 $\mu\text{m}$ で塗布して乾燥した後、ベースコート塗料としてプライマツクNo. 5500（日本油脂製）を用いて塗布して、次いでウェットオンウェットで上記で調製したクリヤー塗料を、キシレンとソルベッソ100の混合シンナーでフォードカップNo. 4で16秒となるように希釈したものを、クリヤー塗料の乾燥塗膜が30 $\mu\text{m}$ になるように、上記テストピースにウェットオンウェットでエアスプレー塗装した。10分間室温に放置した後、120°Cで30分と、100°Cで30分とで加熱乾燥し、24時間後に塗膜特性を調べた。なお、プライマーを使用しないで、クリヤー塗料を塗装した場合は以下の通りである。テストピースに、下記のようにして調整したベースコート塗料Xをトルエン／酢酸エチル（重量比60／40）のシンナーでフォードカップNo. 4で13秒となるように希釈した後、乾燥膜厚が15 $\mu\text{m}$ となるように、エアスプレーで塗装した。次いで、上記で調整したクリヤー塗料をキシレンとソルベッソ100の混合シンナーでフォードカップNo. 4で16秒となるように希釈し、クリヤー塗料の乾燥膜厚が30 $\mu\text{m}$ になるように、ベースコート塗料の上にウェットオンウェットでエアスプレー塗装した。10分間室温に放置した後、120°Cで30分と、100°Cで30分とで加熱乾燥し、24時間後に塗膜特性を調べた。

#### ベースコート塗料Xの調整

##### (イ) 1級水酸基含有グラフト化塩素化ポリオレフィンオリゴマーXの調整

攪拌装置、温度計、不活性ガス導入口、滴下ロート及び還流装置を備えた4つ口フラスコに、トルエン494部、ハードレン14ML（東洋化成製の塩素化ポリオレフィン：塩素含有量26%）250部を入れ、攪拌しながら100°Cに昇温した。次いで、プラクセルFM-3 142部、イソボルニルメタクリレート104部、ベンゾイルペルオキシド6部及びアゾビスイソブチロニトリル4部の混合溶液を3時間かけて滴下し、更に、6時間反応を続け、上記グラフト化塩素化ポリオレフィンオリゴマーXを得た。

##### (ロ) ベースコート塗料Xの調整

以下の配合で調製した。

部

---

オリゴマーX	2 4 9
スーパーべッカミン	5 0
L-121-60	
P-198	9
酢酸ブチル	1 5
キシレン	1 5
チヌビン384	3
チヌビン123	1. 5
アルミペースト	1 5
モダフロー	0. 4 5

---

(2) ソリッドカラー塗料の場合

テストピースに、プライマーを乾燥膜厚が15μmとなるように塗布乾燥した後、上記で調製したソリッドカラー塗料を、キシレンと酢酸ブチルの混合シンナーでフォードカップNo. 4で16秒となるように希釈し、ソリッドカラー塗料の乾燥塗膜が30μmになるように、上記テストピースにエアスプレーで塗装した。10分間室温に放置した後、120°Cで30分と、100°Cで30分とで加熱乾燥し、24時間後に塗膜特性を調べた。

2. 性能評価方法

(1) 耐水性試験

50°Cの温水に塗装成形品の1部分を10日間浸漬し、取り出した後、付着性とプリスターの有無を評価した。

ここで、剥離又はプリスターの多いものを×とし、剥離せず、プリスターも少

ないものを△とし、剥離もブリスターも生じなかつたものを○とした。

#### (2) 光沢保持試験

サンシャインウェザオメーター（スガ試験機製）による促進耐候性試験を行い、1000時間後の60度鏡面光沢度のJIS K5400（1979）に従う保持率（%）を測定し、またJIS K5400（1976）6・15による付着試験を行つた。光沢保持率が80%以上でかつ付着性の良好なものを○、光沢保持率が70%以上で80%未満でかつ付着テストが良好なものを△とし、光沢保持率が70%未満でかつ付着テストで剥離するものを×とした。

#### (3) 耐ガソリン性

20℃のレギュラーガソリン（日本石油製の日石シルバーガソリン）中に塗装成形品の一部分を浸漬し、取り出した後、膨潤性を目視で評価した。著しく膨潤したものを×、若干膨潤したものを△、そしてほとんど膨潤しなかつたものを○とした。

#### (4) 耐酸性試験

5%硫酸水溶液0.2mlを塗膜上に滴下し、40℃で30分間乾燥した後、塗膜の状態を目視にて観察した。痕跡がある場合を×とし、痕跡が少ないものを△とし、痕跡がない場合を○とした。

#### (5) 塗装固体分

塗装固体分が低いほど、膜厚にすることが難しい。クリヤー塗料及びソリッドカラー塗料で、塗装固体分が30%以下のものを×とし、30%を越え35%以下のものを△とし、35%を越え40%以下のものを○とし、40%を越えるものを◎とした。これらの特性データを併せて上記表III-7～III-8に記載する。

表 8

クリヤー塗料	実 施 例				比 較 例					
	C-1	C-2	C-3	C-4	SC-1	SC-2	SC-3	SC-4	SC-5	SC-6
配 合										
A - 1	100	100								
A - 2			100	100						
RA - 1					100					
RA - 2						100				
RA - 3							100			
RA - 4								100		
RA - 5									100	
RA - 6										100
スーパーべッカミン L - 121 - 60 (大日本インキ化学工業)	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
チヌビン 384 (チバガイギー)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
サノール LS292 (チバガイギー)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
アジトール XL122 (ヘキスト)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
P - 198 *(大日本インキ化学工業)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
キシロール	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
ソノレベッツ 100 (エクソン)	40	70	70	100	70	70	70	70	70	70

表8 (つづき)

	C-1	C-2	C-3	C-4	SC-1	SC-2	SC-3	SC-4	SC-5	SC-6
<u>特 性</u>										
ガラス転移温度 (℃)	-10	-13	-7	-5	-3	-15	-10	-35	-10	-13
重量平均分子量	13000	12500	13500	14000	12000	12500	12500	13000	13500	12500
数平均分子量	8500	8500	8500	8500	8000	8300	8200	8200	8500	8200
Mw / Mn	1.53	1.47	1.59	1.65	1.50	1.51	1.52	1.59	1.59	1.52
官能基量 (モル/Kg 樹脂)	1.0	1.1	1.7	1.9	1.1	1.1	1.2	1.1	1.1	1.2
メラミン樹脂の型*	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
樹脂/メラミン樹脂	79/21	←	←	←	←	←	←	←	←	←
全酸価 (mgKOH/g)	27	←	←	←	←	←	←	←	←	←
<u>性 能</u>										
120 ℃、30 分										
塗装固体分	◎	○	○	△	△	○	○	○	○	○
耐水性	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△
光沢	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
耐ガソリン性	○	○	○	◎	○	○	○	△	△	△
耐酸性	○	○	○	△	◎	△	△	×	×	×
耐擦傷性	○	○	○	○	×	○	○	○	○	◎
100 ℃、30 分										
塗装固体分	◎	○	○	△	△	○	○	○	○	○
耐水性	○	○	○	○	○	△	△	△	△	×
光沢	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△
耐ガソリン性	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△
耐酸性	○	○	○	○	◎	△	△	△	×	×
耐擦傷性	○	○	○	○	×	○	○	○	○	◎

注) P - 198 は、リン酸モノブチルとジブチルからなるリン酸混合エステル  
(大日本インキ化学工業製) である。

注) メラミン樹脂の型における「A」は、イミノ型メラミン樹脂を意味する。  
メラミン樹脂の型における「B」は、メチロール型メラミン樹脂を意味する。  
Mn : 数平均分子量 Mw : 重量平均分子量 (以下、表9においても同じ)

表 9

表9 (つづき)

	S-1	S-2	S-3	S-4	RS-1	RS-2	RS-3	RS-4	RS-5	RS-6
特性										
ガラス転移温度 (℃)	-10	-13	-7	-5	-3	-15	-10	-35	-10	-13
重量平均分子量	13000	12500	13500	14000	12000	12500	12500	13000	13500	12500
数平均分子量	8500	8500	8500	8500	8000	8300	8200	8200	8500	8200
Mw / Mn	1.53	1.47	1.59	1.65	1.50	1.51	1.52	1.59	1.59	1.52
官能基量 (モル/kg樹脂)	1.0	1.1	1.7	1.9	1.1	1.1	1.2	1.1	1.1	1.2
メラミン樹脂の型	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
樹脂/メラミン樹脂	70/30	←	←	←	←	←	←	←	←	←
全酸価	23	←	←	←	←	←	←	←	←	←
性能										
120 ℃、30分										
塗装固形分	◎	○	○	△	△	○	○	○	○	○
耐水性	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△
光沢	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
耐ガソリン性	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△
耐酸性	○	○	○	△	○	△	△	×	×	×
耐擦傷性	○	○	○	○	×	○	○	○	○	◎
100 ℃、30分										
塗装固形分	○	○	○	△	△	○	○	○	○	○
耐水性	○	○	○	○	○	△	△	△	△	×
光沢	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△
耐ガソリン性	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△
耐酸性	○	○	○	○	○	△	△	△	×	×
耐擦傷性	○	○	○	○	×	○	○	○	○	◎

以上の実施例、比較例から、これらの二連鎖以上の $\epsilon$ -カプロラクトン付加物の割合が少ないものを、例えば自動車用トップコートの塗料材料として用いる場合、塗膜の硬度、仕上り外観、耐候性、耐酸性、耐汚染性、光沢、耐擦傷性のバランス良い塗膜を作ることが出来ることが明らかである。

#### 実施例IV.

実施例1で得られた低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物は、実施例2で得られたものを(a-1)、実施例3で得られたものを(a-2)、実施例4で得られたものを(a-3)とする。

上記実施例1の比較例で得られたラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物は、比較例1で得られたものを(a-1')、比較例3で得られたものを(a-2')、比較例4で得られたものを(a-3')、比較例5で得られたものを(a-4')とする。

#### アクリルポリオール樹脂(A)溶液の製造

##### 製造例IV-1

エチレングリコールモノブチルエーテル3.0部を温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素ガス吹き込み管を備えた4ツロフラスコに仕込み120℃まで昇温保持した。この中にスチレン3.1部、メチルメタクリレート2.1部、2-エチルヘキシルメタクリレート1.9部、上記組成物(a-1)を1.5部、ヒドロキシエチルメタクリレート1.0部、アクリル酸4部と重合開始剤である2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1.0部の混合溶液を3時間かけて滴下した。その後120℃で1時間熟成し、次いで追加重合触媒2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1部とエチレングリコールモノブチルエーテル1.0部との混合液を1時間かけて滴下し、さらに3時間熟成し、固体分約71%のアクリルポリオール樹脂(A-1)溶液を得た。得られた樹脂(A-1)は、酸価3.0、重量平均分子量(GPCによる、以下同様)約9,500、ガラス転移温度45℃であつた。

## 製造例IV-2～IV-3

製造例IV-1において、滴下する組成物(a-1)を組成物(a-2)又は組成物(a-3)にした以外は、製造例IV-1と同様に行ない、それぞれアクリルポリオール樹脂(A-2)又は(A-3)の各溶液を得た。

## 製造例IV-4～IV-7(比較用)

製造例IV-1において、滴下する(a-1)を、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)又は参考比較例の(a-1')～(a-4')とした以外は、製造例IV-1と同様に行ない、それぞれ比較用のアクリルポリオール樹脂(A-1')～(A-4')の各溶液を得た。

## 製造例IV-8

## 他のアクリル樹脂(A#)溶液の製造例

エチレングリコールモノブチルエーテル30部を温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素ガス吹き込み管を備えた4ツロフラスコに仕込み90℃まで昇温保持した。この中にn-ブチルアクリレート35部、2-エチルヘキシルメタクリレート30部、N-n-ブトキシメチルメタアクリルアミド30部、アクリル酸5部と重合開始剤である過酸化ベンゾイル6部との混合溶液を3時間かけて滴下した。その後、90℃で5時間熟成し、固体分約77%のアクリル樹脂(A#)の溶液を得た。得られたアクリル樹脂(A#)は、酸価39、重量平均分子量約10,000、ガラス転移温度-21℃であった。

製造例IV-1～IV-7の配合比率、得られた樹脂の物性を表IV-7に示す。

製造例IV-8の配合比率、得られた樹脂の物性を表IV-8に示す。

なお、物性は下記方法に従って求めた。

樹脂酸価：試料をエタノール・トルエン混合溶液に溶解し、0.1Nの水酸化カリウム-エタノール溶液によりフェノールフタレインを指示薬に用いて中和滴定により求めた。

重量平均分子量：JIS K0124-83に準じて行ない、分離カラムにT SK GEL G4000+G3000+G2500+G2000(東洋曹達

(株) 製) を用い 40 °C で流速 1.0 mm/分、溶離液に GPC 用テトラヒドロフランを用い、RI 屈折計で得られたクロマトグラムと標準ポリスチレンの検量線から計算により求めた。

ガラス転移温度 (Tg 点) : 示差走査熱量計 DSC-50Q ((株) 島津製作所製) を用い、5 °C/分の速度で昇温して得られる熱量スペクトルから求めた。

以下の表においては、IVを省略する。

製造例 No.		1	2	3	4	5	6	7
	アクリルポリオール樹脂	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
滴	2-エチルヘキシルメタクリレート	19	←	←	←	←	←	←
下	ラクトン変性メタクリレート	a-1:15	a-2:15	a-3:15	—	a-1':15	a-2':15	a-3':15
混	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	10	←	←	25	←	←	←
含	アクリル酸	4	←	←	←	←	←	←
溶	スチレン	31	←	←	←	←	←	←
液	メチルメタクリレート	21	←	←	←	←	←	←
	2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	1	←	←	←	←	←	←
物	樹脂酸価	31	31	32	33	30	30	31
性	重量平均分子量	8,500	9,000	8,700	9,000	8,800	8,600	9,000
	ガラス転移温度 (°C)	47	45	43	50	42	40	39

製造例 No.		8
	アクリル樹脂	A#
滴	N-ブトキシメチルアクリレート	30
下	アクリル酸	5
混	2-エチルヘキシルメタクリレート	30
合	N-ブチルアクリレート	35
溶	過酸化ベンゾイル	6
物	樹脂酸価	40
性	重量平均分子量	8,500
	ガラス転移温度 (°C)	47

## [実施例IV-1]

製造例IV-1で得られた固形分約71%のアクリルポリオール樹脂(A-1)の溶液70部、製造例IV-8で得た固形分約77%のアクリル樹脂(A#)の溶液13部にN,N-ジメチルアミノエタノール3.1部(アクリル樹脂中のカルボキシル基1モルに対して1.0モルに相当する量)を加え、50°Cで均一に混合し、次いでアミノプラスチ樹脂(IV-B)としてニカラックN-6215(三和ケミカル(株)製、固形分80%のメチルエーテル化メチロールメラミン-ベンゾグアナミン共縮合樹脂)50部、Nacure(ネイキュア)5225(米国キング・インダストリーズ社製、硬化触媒)0.7部を加え30°Cで十分混合後、脱イオン水を徐々に加え固形分約40%の水性塗料を作成した。

## [実施例IV-2~IV-3]および[比較例IV-1~IV-4]

実施例IV-1において、使用する各アクリルポリオール樹脂溶液、アミノプラスチ樹脂(IV-B)およびこれらの樹脂の配合量(固形分量)を下記表IV-9に示すとおりとし、N,N-ジメチルアミノエタノールの量を、使用するアクリルポリオール樹脂中のカルボキシル基1モルに対して1.0モルに相当する量とする以外、実施例IV-1と同様に行ない水性塗料を作成した。

## 試験用塗装板の作成

厚さ0.3mmのアルミ板に市販のインクを塗装し、この上にウェット・オン・ウェット方式で上記実施例および比較例で得た各水性塗料を乾燥塗膜厚が5μmになるように塗装し、次いで素材到達最高温度が200°Cとなる条件で90秒間焼付けて塗装板を得た。なお、比較例IV-2および比較例IV-9の塗料は粘度が高く塗装不能であった。

上記のようにして得た塗装板について塗膜物性およびウェットインク適性について試験を行なった。試験結果を表IV-9に示す。

試験は下記方法に従って行なった。

鉛筆硬度：塗装板にJIS K5400 8.4.2(1990)に規定する

鉛筆引っかき試験を行ない、すり傷による評価を行なった。

耐レトルト性：塗装板を脱イオン水中に浸漬し、オートクレーブ中にて125°Cで30分間処理を行なった後の塗膜の白化状態および塗膜の鉛筆硬度を調べた。

塗膜の白化状態は目視によって下記基準で評価した。

◎：全く白化なし

○：わずかに白化

△：かなり白化

×：全面白化

塗膜の鉛筆硬度は処理した塗板を水中から引き上げた後、80°Cの温水中に3分間静置後、80°Cの温水中にてJIS K-5400 8.4.2(1990)に規定する鉛筆引っかき試験を行ない、すり傷による評価を行なった。

加工性：塗装板についてJIS K-5400 8.3.2(1990)デュポン式耐衝撃性試験に準じて、落錘重量300g、撃芯の尖端直径1/2インチ、落錘高さ20cmの条件で試験を行ない、衝撃部およびその周辺における塗膜の割れを目視観察した。

◎：割れが認められない

○：わずかに割れが認められる

△：衝撃部にかなりの割れが認められる

×：衝撃部の周辺にも多くの割れが認められる

密着性：JIS K-5400 8.5.2(1990)碁盤目テープ法に準じて、塗板に1mm×1mmのマス目を100個作成し、その表面に粘着セロハンテープを粘着し、急激に剥した後の塗面に残った碁盤目塗膜の数を記録した。100は塗膜が全く剥れなかつたことを示す。

ウェットインク適性：塗装板のインクの仕上り外観を観察した。

◎：インクが滲んだり、ボケたりしない

×：インクが滲んだりボケたりする

【表IV-9】

実施例 No.	1	2	3	4	5	6	7
アクリルポリオール樹脂量	A-1 50	A-2 ←	A-3 ←	A-1' ←	A-2' ←	A-3' ←	A-4' ←
アクリル樹脂量	A# 10	← ←	← ←	← ←	← ←	← ←	← ←
アミノプラスチ樹脂ニカラツクN-6215	40	← ←	← ←	← ←	← ←	← ←	← ←
塗膜特性	鉛筆硬度 レトルト性:白化状態 鉛筆硬度 加工性 密着性 ウェットインク適性	4H ◎ 2H ○ 100 ◎	4H ◎ 2H ○ 100 ◎	4H ◎ 2H △ 100 △	3H ○ H ◎ 80 ○	2H ○ HB ◎ 100 ○	2H △ B ○ 100 ○

上記低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物(a)を用いて得られるアクリルポリオール樹脂(A)およびアミノプラスチ樹脂(IV-B)等からなるメラミン硬化水系塗料組成物は、塗膜物性およびウェットインク適性に優れていることが分かる。

## 実施例V

### 1. 塗料の調製

塗料(Cシリーズ)、比較塗料(SCシリーズ)は、表5に示す参考例5で得られた樹脂(A-1)と参考例6で得られた樹脂(A-2)、及び比較参考例6～比較参考例11で得られたそれぞれ樹脂(RA-1)～(RA-6)を使用した。これらのアクリルポリオール樹脂(A-1)～(RA-6)に、下記のものを配

合して塗料を得た。

部

---

アクリルポリオール樹脂	100
スーパーベッカミン	28
L-121-60	
P-198	9
酢酸ブチル	15
キシレン	15
チヌビン384	3
チヌビン123	1.5
モダフロー	0.45

---

上記で、P-198は、リン酸モノブチルとリン酸ジブチルの混合物（大日本インキ（株）製）

上記に示す配合に基づいてサンドミルで60分間混練して白エナメルベースを得たのち、所定量の硬化剤を配合してアクリルウレタン塗料を調製した。

## 2. 複層タイプ弾性アクリルエマルジョン塗料の配合

部

ボンコート3663	432. 0
デモールEP (花王アトラス)	6. 0
エチレングリコール (三菱化学)	4. 3
アデカネートB-187 (旭電化)	13. 0
セルトップHP-103 (帝国加工)	4. 3
炭カル NS-100 (日東粉化)	380. 5
ASP-600 (ENGEL HARD)	67. 7
タイペR-550 (石原産業)	13. 0
5%ハイメトローズ	
90SH-1500 (信越化学)	28. 9
アデカノールUH-420 (旭電化)	2. 7
水	47. 6
Total	1, 000. 0

## 塗料性能評価

## 1. テストピースの調製

被塗物として、ポリオレフイン系樹脂（三井化学製X50）で成形したテストピースをイソプロピルアルコールで洗浄した後、石油ベンジンで洗浄した。

## 2. テストピースへの塗装

(1) テストピースにプライマー（日本油脂製プライマツクNo. 1500）を15 $\mu\text{m}$ で塗布して乾燥した後、ベースコート塗料としてプライマツクNo. 5500（日本油脂製）を用いて塗布して、次いでウェットオンウェットで上記で調製した各塗料を、

キシレンとソルベッソ100の混合シンナーでフォードカップNo. 4で16秒となるように希釈したものを、各塗料の乾燥塗膜が30  $\mu\text{m}$ になるように、上記テストピースにウェットオンウェットでエアスプレー塗装した。10分間室温に放置した後、120°Cで30分と、100°Cで30分とで加熱乾燥し、24時間後に塗膜特性を調べた。なお、プライマーを使用しないで、各塗料を塗装した場合は以下の通りである。テストピースに、下記のようにして調整したベースコート塗料Xをトルエン／酢酸エチル（重量比60／40）のシンナーでフォードカップNo. 4で13秒となるように希釈した後、乾燥膜厚が15  $\mu\text{m}$ となるように、エアスプレーで塗装した。次いで、上記で調整した各塗料をキシレンとソルベッソ100の混合シンナーでフォードカップNo. 4で16秒となるように希釈し、各塗料の乾燥膜厚が30  $\mu\text{m}$ になるように、ベースコート塗料の上にウェットオンウェットでエアスプレー塗装した。10分間室温に放置した後、120°Cで30分と、100°Cで30分とで加熱乾燥し、24時間後に塗膜特性を調べた。

#### ベースコート塗料Xの調製

##### (イ) 1級水酸基含有グラフト化塩素化ポリオレフィンオリゴマーXの調製

攪拌装置、温度計、不活性ガス導入口、滴下ロート及び還流装置を備えた4つ口フラスコに、トルエン494部、ハードレン14ML（東洋化成製の塩素化ポリオレフィン：塩素含有量26%）250部を入れ、攪拌しながら100°Cに昇温した。次いで、プラクセルFM-3 142部、イソポルニルメタクリレート104部、ベンゾイルペルオキシド6部及びアゾビスイソブチロニトリル4部の混合溶液を3時間かけて滴下し、更に、6時間反応を続け、上記グラフト化塩素化ポリオレフィンオリゴマーXを得た。

##### (ロ) ベースコート塗料Xの調製

以下の配合で調製した。

## 部

---

オリゴマーX	2 4 9
スーパーべッカミン	5 0
L-121-60	
P-198	9
酢酸ブチル	1 5
キシレン	1 5
チヌビン384	3
チヌビン123	1. 5
アルミペースト	1 5
モダフロー	0. 4 5

---

## 2. 性能評価方法

## (1) 耐水性試験

50℃の温水に塗装成形品の1部分を10日間浸漬し、取り出した後、付着性とブリスターの有無を評価した。

ここで、剥離又はブリスターの多いものを×とし、剥離せず、ブリスターも少ないものを△とし、剥離もブリスターも生じなかったものを○とした。

## (2) 光沢保持試験

サンシャインウェザオメーター（スガ試験機製）による促進耐侯性試験を行い、1000時間後の60度鏡面光沢度のJ I S K5400 (1979) に従う保持率（%）を測定し、またJ I S K5400 (1976) 6・15による付着試験を行った。光沢保持率が80%以上でかつ付着性の良好なものを○、光沢保持率が70%以上で80%未満でかつ付着テストが良好なものを△とし、光沢保持率が70%未満でかつ付着テストで剥離する

ものを×とした。

(3) 耐ガソリン性

20°Cのレギュラーガソリン（日本石油製の日石シルバーガソリン）中に塗装成形品の一部分を浸漬し、取り出した後、膨潤性を目視で評価した。著しく膨潤したものを×、若干膨潤したものを△、そしてほとんど膨潤しなかったものを○とした。

(4) 耐酸性試験

5%硫酸水溶液0.2 mlを塗膜上に滴下し、40°Cで30分間乾燥した後、塗膜の状態を目視にて観察した。痕跡がある場合を×とし、痕跡が少ないものを△とし、痕跡がない場合を○とした。

(5) 塗装固形分

塗装固形分が低いほど、膜厚にすることが難しい。クリヤー塗料及びソリッドカラー塗料で、塗装固形分が30%以下のものを×とし、30%を越え35%以下のものを△とし、35%を越え40%以下のものを○とし、40%を越えるものを◎とした。

(6) ポットライフ

JIS K 5400 (1999) 4.9に準拠して行った。

以下の塗膜物性は、以下のように行った。

塗装：得られたアクリルウレタン塗料をキシレン／酢酸ブチル=60／40溶剤で塗装粘度まで稀釀したのち、乾燥膜厚が70～75 μmになるように各基材上にスプレー塗装した。硬化乾燥は、室温で2週間放置して乾燥させた。

(7) 伸び、抗張力試験：上記で得た弾性アクリルエマルジョン塗料を使用して作成した膜厚約1mmのアクリルエマルジョン乾燥塗膜上に、上述の様に作成したアクリルウレタン塗料を塗装し、常温で2週間乾燥させたものを使用してJIS A6910 (1984) 5・13に準拠して行なった。

(8) 伸び時劣化試験：(7)で作成した複層塗膜を使用してJIS A6910 (1984) 5・13に準拠して行なった。

(9) 付着強度：(7)で作成した複層と膜を使用してJIS A6910 (1984) 5・8に

準拠して行なった。

(10) コールドサイクルテスト：JIS A6910 (1984) 5・9に準拠して行なった。

(11) 顔料分散性

(単色系)

・カーボンブラック：

ロイヤルスペクトラマークI (コロンビアカーボン社) PWC5%

・シンカシャレッド：

ファストゲン・スーパーreddBN (大日本インキ化学(株)) PWC10%

・ジアニンブルー：

ファストゲンブルーFGS (大日本インキ化学(株)) PWC10%

所定の条件で混練した原色エナメルベースについて凝集、チクソ性を目視判定。

(混色系)

上記の各色エナメルベースを白／原色=98/2 (顔料比) になる様に配合したものに硬化剤を配合してから溶剤で希釀したのちスプレー塗装し、指触乾燥が終了後に、一部残しておいた同一の塗料を該塗装板の約半分に流しぬりし、硬化させる。

分散性の良否はスプレー部分と流しぬり部分との色差 ( $\Delta E$ ) で判定する。数値が小さいほど分散性が優れている。

(12) 耐汚染性：

(i) フェルトペンによる汚染：

フェルトペンにて汚染後、室温で2時間放置したのち、石油ベンジン／エタノール=1／1溶剤でふきとり、痕跡の程度を目視判定した。

ここで、 ◎：全く跡が残らない、○：少し跡が残る、△：可成り跡が残る、  
×：非常に跡が残る、とした。

(ii) ウエットカーボンによる汚染：

3%のカーボン水分散体をつくり、綿でかるくこすりつけ、常温で1日放置後、水洗し、痕跡を目視判定した。

判定基準は (i) に同じ。

以上の実施例、比較例から、これらの二連鎖以上の  $\epsilon$ -カプロラクトン付加物の割合が少ないものを、例えば自動車用トップコートの塗料材料として用いる場合、作業性よく、塗膜の硬度、仕上り外観、耐候性、耐酸性、耐汚染性、光沢、柔軟性、耐擦傷性のバランス良い塗膜を作ることが出来ることが明らかである。

#### 実施例VI.

##### 参考例VI-7 [共重合体 (VIA-1) の調製例]

窒素ガスで置換された四つロフラスコに、メチルエチルケトンの294部を仕込んで、攪拌下に、75°Cに保持した。次いで、メタクリル酸の36.9部、スチレンの90.0部、アクリル酸ブチルの42.6部、実施例1で得られた  $\epsilon$ -カプロラクトン変性アクリルモノマー40.5部、メタクリル酸ラウリルの90.0部及びパープチルO [日本油脂(株) 製のtert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート] の6.0部からなる混合物を、2時間かけて滴下せしめた。さらに、同温度で、5時間の反応を行なって、不揮発分50.0重量%で、酸価が80で、かつ、水酸基価が58(単位:mg-KOH/g、以下同じ)なる共重合体 (VIA-1) を得た。

##### 参考例VI-8 [共重合体 (VIA-2) の調製例]

窒素置換した反応容器に、メチルエチルケトンの870部を仕込み、攪拌下に、80°Cまで昇温した。さらに、スチレンの207部、メタクリル酸ラウリルの150部、実施例3で得られた  $\epsilon$ -カプロラクトン変性アクリルモノマーの72部、メタクリル酸の3部、メタクリル酸ブチルの168部及び「パープチルO」の30部を、4時間かけて滴下した。その後も、4時間に亘って攪拌を継続して、重合反応を続行せしめることによって、数平均分子量が26,000で、かつ、不揮発分が40%なる、ヒドロキシル基含有樹脂を得た。

次いで、上記の重合体溶液に、無水メタクリル酸の6.8部を加え、80°Cで

4時間、攪拌を続けた処、ビニル変性ヒドロキシル基含有樹脂(VIB-1)が得られた。しかる後、上記反応容器と同様の容器に、この樹脂(VIB-1)の17.5部を仕込み、攪拌下に、80℃に昇温した。メタクリル酸の9.2部、スチレンの7.6部、メタクリル酸ラウリルの7.5部、アクリル酸ブチルの3.4部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの2.3部、「パープチルO」の4.5部及びメチルエチルケトンの20部からなる混合液を、4時間に亘って滴下し、重合を続行せしめた。

その後も、2時間に亘って攪拌を継続せしめて、ビニル系共重合体(VIA-2)を得た。不揮発分は45.6%であった。

#### 参考例VI-9 [共重合体(VIA-3)の調製例]

窒素置換した反応容器に、メチルエチルケトンの870部を仕込んで、攪拌下に、80℃に昇温した。そこへ、スチレンの180部、メタクリル酸ラウリルの150部、アクリル酸ブチルの78部、実施例3で得られたε-カプロラクトン変性アクリルモノマーの72部、メタクリル酸グリシジルの120部及び「パープチルO」の30部からなる混合物を、4時間かけて滴下し、重合を続行せしめた。さらに、4時間の攪拌を続けて、数平均分子量が20,000で、かつ、不揮発分が40%なる、グリシジル基及びヒドロキシル基を併せ有する樹脂を得た。

次いで、この重合体溶液に、無水メタクリル酸の6.8部を加え、60℃で6時間の攪拌を続けた後、水の0.5部を加えた。これにより、グリシジル基を保持したままの、ビニル変性ヒドロキシル基含有樹脂(VIB-2)を得た。

しかる後、上記と同様の容器に、この樹脂(VIB-2)の300部を仕込み、攪拌下に、80℃に昇温した。

次いで、メタクリル酸の39.2部、スチレンの27.0部、メタクリル酸ラウリルの45.0部、アクリル酸ブチルの41.0部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの27.8部、「パープチルO」の27.0部及びメチルエチルケトンの40.0部からなる混合液を、4時間に亘って滴下し、重合を実施した。その後も、2時間に亘って攪拌を続けて、ビニル系共重合体(VIA-3)を得た。

不揮発分は 54.8 % であった。

参考例 VI-10 [共重合体 (VI A-4) の調製例]

それぞれ、150部ずつの、参考例 IV-8 で得られた樹脂 (VI B-1) と、参考例 VI-10 で得られた樹脂 (VI B-2) とを、窒素置換した反応容器に仕込み、攪拌下に、80℃まで昇温した。

次いで、メタクリル酸の 39.2 部、スチレンの 27.0 部、メタクリル酸ラウリルの 45.0 部、アクリル酸ブチルの 41.0 部、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルの 27.8 部、「パーブチル O」の 27.0 部及びメチルエチルケトンの 40.0 部からなる混合液を、4 時間に亘って滴下し、重合を行った。

その後も、2 時間に亘って攪拌を継続せしめて、ビニル系共重合体 (VI A-4) を得た。不揮発分は 54.8 % であった。

参考例 VI-11 [共重合体 (VI A-5) の調製例]

数平均分子量が 1,250 なるポリカプロラクトンジオールの 62.5 部及び「AOGX 68」〔ダイセル化学工業（株）製の長鎖オレフィングリコール；水酸基価 = 290〕の 167.8 部と、1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン (IPDI) の 111 部とを、反応容器に仕込み、窒素雰囲気下に、攪拌しながら 110℃まで昇温し、同温度に 60 分間保持した。

その後は、温度を 80℃ に降温し、ジメチロールプロピオン酸の 33.5 部、び酢酸エチルの 160.6 部及びオクテン酸錫の 0.05 部を仕込み、75℃で 7 時間のあいだ、反応を続行せしめた。反応終了後に、酢酸エチルの 214.2 部を追加することによって、不揮発分が 50 % なる、ヒドロキシル基含有ウレタン樹脂が得られた。

上記樹脂溶液に、無水メタクリル酸の 2.6 部を仕込み、窒素雰囲気下に、75℃で 4 時間、攪拌を続けることにより、ビニル変性ヒドロキシル基含有樹脂 (VI B-3) を得た。

次いで、窒素置換された同様の反応容器に、この樹脂 (VI B-3) の 100 部

を仕込んで、攪拌下に、75℃まで昇温した。メタクリル酸の15.4部、ステレンの23.3部、メタクリル酸イソブチルの22.4部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの5.5部及び参考例3で得られたε-カプロラクトン変性アクリルモノマー50.1部と、「ナイパー BW」[日本油脂(株)製のベンゾイルパーオキサイド]の9.3部及び酢酸エチルの116.7部とからなる混合物を、4時間かけて滴下し、重合反応を実施せしめた。その後も、4時間に亘って、攪拌を続けることによって、ビニル系共重合体(VIA-5)を得た。不揮発分は48.6%であった。

#### 参考比較例VI-12 [ビニル系共重合体(VIRA-1)の調製例]

参考例VI-7において、実施例1で得られたε-カプロラクトン変性アクリルモノマー40.5部に代えて、比較例1で得られたε-カプロラクトン変性アクリルモノマーを用いて同様に行って、不揮発分が50.0%で、酸価が80で、かつ、水酸基価が58なるビニル系共重合体を得た。

#### 参考比較例VI-13 [ビニル系共重合体(VIRA-2)の調製例]

参考例VI-11において、参考例3で得られたε-カプロラクトン変性アクリルモノマーに代えて、「プラクセル FM3」[ダイセル化学工業(株)製のラクトン変性ヒドロキシエチルメタクリレート]を用いて同様に行って、不揮発分が50.0%で、酸価が80で、かつ、水酸基価が58なるビニル系共重合体を得た。

#### 実施例VI-1

アクリルポリオール樹脂であるビニル系共重合体(VIA-1)の200部と、「バーノック 980」[大日本化学工業(株)製のポリイソシアネート；不揮発分=75.6%]の39.7部、メチルエチルケトンの100部及びトリエチルアミンの5.0部が混合され、良く攪拌されている反応容器中へ、徐々に、蒸留水の300部を加えた。途中、系が転相する直前で、ジブチル錫ジラウレートの0.02部を加え、転相後に、蒸留水の200部を加えた。

次いで、減圧下に、溶剤を留去せしめてから、60℃で1時間のあいだ加熱を

続行することによって、粒子内部の架橋を促進せしめた。その後は、水の一部を、減圧下に留去せしめて、不揮発分が 31.0 %なる、架橋粒子の水分散体を得た。しかる後、この架橋粒子水分散体の一部を取り、100倍量のテトラヒドロフランへ加えた処、透明に溶解せずに、白濁した。

また、この水分散体を、50℃に20日間のあいだ保持して、経時変化を観察した処、何ら、分散安定性に、変化は認められなかった。しかし、エチレングリコールモノブチルエーテルを、この水分散体の固形分に対して、20%に当たる量を添加して、50℃で20日間を経過した処で、系の増粘傾向が認められた。

なお、かくして得られた架橋粒子の架橋間平均分子量は、570に設計されたものであった。また、固形分の20%に当たる量の溶剤を添加することによって、造膜温度は室温以下のものとなった。

#### 実施例VI-2

アクリルポリオール樹脂であるビニル系共重合体 (VIA-2) の 219.3 部と、「バーノック 980」の 39.7 部、メチルエチルケトンの 100 部及びトリエチルアミンの 10.8 部を用いるように変更した以外は、実施例IV-1 と同様に行なった処、かくして得られた架橋粒子水分散体は、不揮発分が 31.6 % であり、分散状態も良好であった。

次いで、この架橋粒子水分散体の一部を取り、100倍量のテトラヒドロフランへ加えた処、透明に溶解せずに、白濁した。また、この水分散体を、50℃に20日間のあいだ保持して経時変化を観察した処、分散安定性の変化は、何ら、認められなかった。同様に、エチレングリコールモノブチルエーテルを、この水分散体の固形分に対して 20% に当たる量を添加した処では、50℃で20日間の経時後においても、粘度特性に、変化は認められなかった。なお、当該架橋粒子の架橋間平均分子量は、630に設計されたものであった。また、固形分の 20% に当たる量の溶剤を添加することによって、造膜温度は室温以下のものとなつた。

#### 実施例VI-3

アクリルポリオール樹脂であるビニル系共重合体 (VIA-3) の 182.5 部と、「バーノック 980」の 26.5 部、メチルエチルケトンの 150 部及びトリエチルアミンの 15.3 部を用いるように変更した以外は、実施例 IV-1 と同様に行なった処、かくして得られた架橋粒子水分散体は、不揮発分が 30.5 % であり、分散状態も良好であった。

次いで、この架橋粒子水分散体の一部を取り、100 倍量のテトラヒドロフランへ加えた処、透明に溶解せずに、白濁した。また、この水分散体を、50 °C に 20 日間のあいだ保持して経時変化を観察した処、分散安定性に、何らの変化も認められなかった。同様に、エチレングリコールモノブチルエーテルを、この水分散体の固体分に対して、20 % に当たる量を添加した処では、50 °C で 20 日間を経過しても、依然として、粘度特性に変化は認められなかった。なお、該架橋粒子の架橋間平均分子量は、グリシジル基の反応を通して、若干ながら、変化するに過ぎないものであり、510 ~ 680 の範囲に設計されたものであった。

また、固体分の 20 % に当たる量の溶剤を添加することによって、造膜温度は室温以下のものとなった。

#### 実施例 VI-4

アクリルポリオール樹脂であるビニル系共重合体 (VIA-4) の 182.5 部と、「バーノック 980」の 26.5 部、メチルエチルケトンの 150 部及びトリエチルアミンの 15.3 部を用いるように変更した以外は、実施例 IV-1 と同様に行なった処、かくして得られた架橋粒子水分散体は、不揮発分が 32.3 % であり、分散状態も良好であった。

次いで、この架橋粒子水分散体の一部を取り、100 倍量のテトラヒドロフランへ加えた処、透明に溶解せずに、白濁した。また、この水分散体を、50 °C に 20 日間のあいだ保持して経時変化を観察した処、分散安定性には、何らの変化も認められなかった。

同様に、エチレングリコールモノブチルエーテルを、この水分散体の固体分に対して、20 % に当たる量を添加してみたが、50 °C で 20 日間を経過しても、

依然として、粘度特性に変化は認められなかった。なお、該架橋粒子の架橋間平均分子量は、グリシジル基の反応を通して、若干ながら、変化するに過ぎないものであり、580～680の範囲に設計されたものであった。

また、固体分の20%に当る量の溶剤を添加することによって、造膜温度は室温以下のものとなった。

#### 実施例VI-5

アクリルポリオール樹脂であるビニル系共重合体（VIA-5）の205.8部と、「バーノック980」の39.7部、メチルエチルケトンの150部及びトリエチルアミンの10.8部を用いるように変更した以外は、実施例1と同様に行なった処、かくして得られた架橋粒子水分散体は、不揮発分が35.3%であり、分散状態も良好であった。

次いで、この架橋粒子水分散体の一部を取り、100倍量のテトラヒドロフランへ加えた処、透明に溶解せずに、白濁した。また、この水分散体を、50℃に20日間のあいだ保持して、経時変化を観察した処、分散安定性には、何らの変化さえ、認められなかった。

同様に、エチレングリコールモノブチルエーテルを、この水分散体の固体分に対して、20%に当たる量を添加してみたが、50℃で20日間を経過したのちにおいても、依然として、粘度特性には、何らの変化も認められなかった。なお、該架橋粒子の架橋間平均分子量は、630に設計されたものであった。

また、固体分の20%に当る量の溶剤を添加することによって、造膜温度は室温以下のものとなった。

#### 実施VI-例6

窒素置換した四つ口フラスコに、「ユニセフPT-200」〔日本油脂（株）製のポリテトラメチレングリコール； $M_n = 2,000$ 〕の250部及びイソホロンジイソシアネートの55.5部を仕込んで、120℃で30分間の反応を行ってから、オクテン酸錫の0.05部を投入して、同温度で、さらに、60分間の反応を行なった後に、系を80℃に降温して、メチルエチルケトンの182.

5部及びジメチロールプロピオン酸の33.5部を投入して、80℃で6時間の反応を行なった処、不揮発分が65%で、酸価が41.4で、かつ、イソシアネート基含有量が3.0%なる、ウレタン・プレポリマーが得られた。

しかる後、この樹脂の200部と、「バーノック980」の51.6部、メチエチルケトンの100部及びトリエチルアミンの5.0部とを合わせて、よく攪拌混合し、攪拌を続けながら、徐々に、蒸留水の600部を加え、次いで、ジエチレントリアミンの12部を100部の蒸留水に溶かした水溶液をも加えてから、系を減圧下に保って、60～70℃で、溶剤及び水の一部を留去せしめて、不揮発分が31.0%の架橋粒子水分散体を得た。

次いで、かくして得られた架橋粒子水分散体の194部と、蒸留水の407部及びトルエンの12部とを、窒素置換した四つロフラスコに加え、80℃に昇温した。しかる後、メタクリル酸アリルの4部、メタクリル酸メチルの13部、メタクリル酸ブチルの13部、実施例4で得られたε-カプロラクトン変性アクリルモノマーを混合した溶液と、過硫酸アンモニウムの0.15部を20部の蒸留水に溶かした水溶液とを、それぞれ、4時間かけて滴下し、重合を行なった。

その後も、同温度で2時間攪拌を継続した。次いで、減圧下に、溶剤と水の一部とを留去せしめて、不揮発分が32.7%のアクリル/ウレタン複合架橋粒子を得た。

次いで、この架橋粒子水分散体の一部を取り、100倍量のテトラヒドロフランへ加えた処、透明に溶解せず、白濁した。また、この水分散体を、50℃に20日間のあいだ保持して、経時変化を観察した処、分散安定性には、何らの変化も認められなかった。同様に、エチレングリコールモノブチルエーテルを、この水分散体の固体分に対して20%に当たる量を添加したが、50℃で20日間を経過した時点でも、粘度特性に変化は認められては居なかった。なお、該架橋粒子の架橋間平均分子量は、500に設計されたものであった。

さらに、固体分の20%に当たる量の溶剤を添加することによって、造膜温度は室温以下のものとなった。

## 比較例VI-1

実施例1において、ビニル系共重合体（VIA-1）に代えて、ビニル系共重合体（VIR A-1）を用いて、実施例1と同様に行った。

## 比較例VI-2

実施例VI-5において、ビニル系共重合体（VIA-5）に代えて、ビニル系共重合体（VIR A-2）を用いて、実施例1と同様に行った。

## 比較例VI-3

実施例VI-6において、実施例4で得られたε-カプロラクトン変性アクリルモノマーに代えて、ビニル系共重合体（VIR A-1）を用いて、実施例1と同様に行った。

## 比較例VI-4 及びVI-5

従来型の被膜形成法によるものとして、それぞれ、アクリル樹脂／メラミン樹脂から成る構成の、市販の焼き付け硬化型塗料と、アクリル樹脂／ポリイソシアネート樹脂から成る構成の、市販の常温硬化型塗料との二種を用いているが、いずれも、自動車トップコート用の樹脂組成物である。

## 応用例VI-1～VI-6 及び比較応用例VI-1～VI-4

次に、各実施例及び比較例で得られたそれぞれの架橋粒子を、そのまま単独で、あるいは、架橋剤として「MW12LF」〔三和ケミカル（株）製のメラミン樹脂；不揮発分=75.6%〕を配合した形で、それぞれ、金属板に、またはホワイト・ベース上に、あるいは電着塗板上に、常法により、スプレー塗装を行い、被膜を形成せしめた。

次いで、それぞれの被膜について、種々の物性評価を行なった。

また、それぞれの評価は、以下に示すような要領により行なったものである。

〔耐沸水性〕沸騰した水に、試験塗板を60分間浸漬した後の塗面状態を、目視により評価判定した。

○…………全く異状が認められない

△………軟化あるいは白化が少し認められる

×………軟化あるいは白化が、著しく認められる

[耐汚染性] 試験塗板に、赤又は黒の油性マジックで印を付けて、60分間放置してから、アルコールで拭き去った後の汚染状態を、目視により評価判定した。

○………殆ど、跡が残らない状態

△………跡が少し残る状態

×………跡が、殆ど取れない状態

[耐衝撃性] デュポン式衝撃試験機を用い、撃芯半径1/2インチで、荷重1Kgで以て落下させたとき、塗面にワレ目の入らない最大高さ(cm)で以て表示した。

[耐ティッピング性] 飛石試験機(スガ試験機(株)製品)を使用して、同試験機の試料ホルダーに、塗装試験板を垂直に取り付け、50gの7号碎石を、同試験機の圧力で、4Kg/cm<sup>2</sup>の空気圧で噴射させ、この碎石を、試験板に対直角に衝突させる。その後、試験板は水洗し、乾燥させて、ティッピングによって浮き上がった塗膜や傷の状態を、下記の基準で以て評価判定した。

なお、試験板は-25℃に冷やした恒温槽に、20分間以上置いておき、取り出した後、直ちに、上記方法でティッピング試験を行なった。

○………塗膜の剥がれや浮きが認められない

○………塗膜に多少剥がれや浮きが認められる

×………塗膜が著しく剥がれたり、浮き上がっている

[密着性] 素地に達するように、カッターナイフで、試験片のほぼ中央に、直交する縦横11本ずつの平行線を、1mmの間隔で引いて、1cm<sup>2</sup>の中に100個の升目が出来るように、ゴバン目状に切傷を付け、その塗面に、粘着セロファン・テープを張り付け、それを、急激に剥がしたのちのゴバン目塗面を、目視により評価判定した。

○………塗膜の剥離が全く認められない

△………塗膜の剥離が少し認められる

×………塗膜の剥離が、著しく認められる

[光沢] 60度鏡面光度計の鏡面反射率により評価判定した。

[耐溶剤性] フェルトに、キシレン又はアセトンをしみ込ませ、ラビング装置により、荷重を1Kgかけ、200回ラビングを行なったとの、塗面の光沢保持率で以て表示した。

[耐酸性] 塗面に、10%の硫酸水溶液をスポットして、60℃に30分間保持したとの、塗膜のフクレや損傷の程度を、目視により、10段階で以て、評価判定した。

[耐アルカリ性] 塗板を、5%のKOH水溶液に、室温で、100時間浸漬し、塗膜の損傷程度を、目視により評価判定した。

[硬度] 鉛筆硬度により、評価判定した。

[耐候性] 塗板を、スガ試験機（株）製の「サンシャイン・ウエザローメーター」により、1,000時間に及ぶ耐候促進試験を行なったのちの、光沢保持率で以て表示した。

[ポットライフ] JIS K5400(1999)4.9に準拠して行った。

以上の実施例、比較例から、これらの二連鎖以上のε-カプロラクトン付加物の割合が少ないものを、例えば自動車用トップコートの塗料材料として用いる場合、作業性よく、塗膜の硬度、仕上り外観、耐候性、耐酸性、耐汚染性、光沢、柔軟性、耐擦傷性のバランス良い塗膜を作ることが出来ることが明らかである。

#### 実施例VII.

(実施例VII-1 およびVII-2)

[アクリルポリオール樹脂（VII-A）の合成]

攪拌機、温度計、還流冷却器、チッ素ガス導入管および滴下ロートを備えた反応容器に酢酸イソブチル30部、キシレン9部を仕込み、チッ素ガスを導入しつつ105℃に昇温したのち、下記に示す混合物を滴下ロートにより、4.5時間

かけて滴下してラジカル重合させた。混合物の滴下終了後、110℃でキシレン5部と2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.5部の溶液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、115℃で1.5時間熟成したのち、冷却し、以下のアクリルポリオール樹脂溶液(固形分60%)を得た。

アクリルポリオール樹脂(VIA 1)：スチレン25.1部、MMA5.3部、ブチルアクリレート32.3部、グリシジルメタクリレート4.9部、前記FM0.50を31.6部、キシレン18部、AIBN1.7部。得られた共重合体の数平均分子量は9,700、OHV74mg-KOH/gであった。

アクリルポリオール樹脂(VIA 2)：前記FM0.50の代りに、前記FM0.75を使用した他はアクリルポリオール樹脂(VIA 1)と同様に重合を行った。得られた共重合体の数平均分子量は9,800、OHV73mg-KOH/gであった。

アクリルポリオール樹脂(VIA 3)：(組成)スチレン28.1部、MMA5.3部、ブチルアクリレート32.3部、メタクリル酸2.0部、FM1.0(ダイセル化学工業(株)製、ヒドロキシエチルメタクリレートにカプロラクトンが平均1.0モル比付加したもの)31.6部、キシレン18部、AIBN1.7部。得られた共重合体の数平均分子量は9,500、OHV74mg-KOH/gであった。

アクリルポリオール樹脂(VIA 4)：(組成)スチレン25.1部、MMA5.3部、ブチルアクリレート32.3部、グリシジルメタクリレート4.9部、FM1.0を31.6部、キシレン18部、AIBN1.7部。得られた共重合体の数平均分子量は9,700、OHV74mg-KOH/gであった。

アクリルポリオール樹脂(VIA 5)：(組成)ジメチルアミノエチルメタクリレート5.0部、MMA28.5部、ブチルアクリレート32.3部、メタクリル酸2.0部、グリシジルメタクリレート4.9部、FM1.0を31.6部、キシレン18部、AIBN1.7部。得られた共重合体の数平均分子量は9,800、OHV74mg-KOH/gであった。

## [アルコキシシリル基含有共重合体 (VII-B) の合成]

攪拌機、温度計、還流冷却器、チッ素ガス導入管および滴下ロートを備えた反応容器にキシレン 4.5. 7 部を仕込み、チッ素ガスを導入しつつ 108℃に昇温したのち、下記に示す混合物を滴下ロートにより、5 時間かけて滴下しラジカル重合させた。

混合物の滴下終了後、AIBN 0.5 部およびキシレン 5 部を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、115℃で 1.5 時間熟成したのち、冷却し、以下のアルコキシシリル基含有共重合体溶液（固形分 60%）を得た。

アルコキシシリル基含有共重合体 (VII B 1) : (組成) スチレン 12.7 部、MMA 4.4.9 部、メタクリル酸ステアリル 6.8 部、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 3.0 部、グリシジルメタクリレート 4.9 部、キシレン 1.8.4 部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 4.5 部。得られた共重合体の数平均分子量は 6000 であった。

アルコキシシリル基含有共重合体 (VII B 2) : (組成) スチレン 12.7 部、MMA 4.4.9 部、メタクリル酸ステアリル 6.8 部、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 3.0 部、無水マレイン酸 4.9 部、キシレン 1.8.4 部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 4.5 部。得られた共重合体の数平均分子量は 6000 であった。

## [塗料の調製]

上記アクリルポリオール樹脂 VII A 1 ~ VII A 5 のいずれかを 3.6 部及びアルコキシシリル基含有共重合体 VII B 1 ~ VII B 2 のいずれかを 2.4 部を使用して、表 VII-7 に示した組成の塗料を調合した。

表 VII-7 で、A-1120 と A-187 は UCC 社製品；チヌビン 900 はチバガイギー社製紫外線吸収剤、チヌビン 144 はチバガイギー社製光安定剤；PS399.7 はチツソ社製の末端シラノール基のポリジメチルシロキン；ソルベッソ #100 は芳香族系

高沸点溶剤である。

[塗装及び評価]

脱脂およびリン酸化成処理を行なった軟鋼板（但し、耐擦傷性試験ではガラス基板）に、自動車用工ポキシアミド系カチオン電着プライマーおよび中塗サーフェーサーを塗装した塗板を試験片とし、その上にベースコート（アクリルメラミン樹脂塗料）を塗装したのち、ウェット・オン・ウェットで第7表に示す組成のトップコートクリアーコートを塗装し、20分間セッティングののち140℃で30分間焼付けた。

膜厚はドライ膜厚でベースコート約15μm、トップコートクリアーコート約30μmであった。得られた塗装物を下記のようにして評価した結果を表VI-7に示す。

この結果、本発明の組成物からなる塗料は、他の性能を損なうことなく耐擦傷性が改善されている。

外観性：艶および肉持ち感を目視により総合評価する。○は良好、△は普通、×は不良を示す。

密着性：基盤目（2mm×2mm）セロハンテープはく離試験を行ない、25/25を10点、0/25を0点として評価する。

硬度：JIS K 5400に準拠して測定する。

耐酸性：38%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を5～6滴スポットし、室温で24時間放置する。ふき取ったのち、跡形を調べる。○：異常なし、△：跡形が残りややツヤビケしている、×：完全にツヤビケしている。

耐汚染性：約5,000km走行後のエンジンオイルを塗布し、50℃、98%RH条件下に24時間投入する。ついで取出し、ふき取ったのち、未試験部と比較する。

○：変化なし、△：少し変色あり、×：はっきりした違いがある。

耐擦傷性：ヘーズメータ（濁度計）として日本電色工業製NDH-300Aを使用して、塗膜を形成させたガラス基板のヘーズを測定（ラビング前ヘーズ値）し、ステンレスワールで200g荷重で5往復磨いた後のヘーズを測定（ラビング後ヘーズ

値) し、その差を求めた。測定値は2回の平均値である。

耐候性：アトラス社製のユウブコンを用い、紫外線照射70℃で8時間、水凝集(暗黒)50℃で4時間のサイクルで、700時間および2800時間試験する促進試験を行ない、光沢保持率を評価する。

接触角：協和界面科学(株)製の接触角計CA-P型を用い、水に対する接触角(度)を求める。

ラビング性：MEK(メチルエチルケトン)を脱脂綿に含ませ、各試験板を同じ条件で300回ラビングしたのちの状態を観察し、変化なしを◎、少し表面に傷がある状態を○として評価する。

ゲル分率変化：塗料をそれぞれフッ素フィルム上に塗装し、140℃で30分間焼付け、膜厚30μmのフィルムを作製する。得られたフィルムのゲル分率(アセトン抽出法)と該フィルムを60℃の温水に1ヶ月浸漬したのちのゲル分率を調べる。

以下の表においては、VIIを省略して記す。

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
[組成]						
A成分	A-1	A-2	A-3	A-5	A-4	A-4
B成分	B-2	B-2	B-1	B-1	B-2	B-2
ジオクチル錫マレート	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
A-1120とA-187反応物	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
チヌビン900	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
チヌビン144	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
PS399.7	1.8	—	—	—	—	1.8
ソルベツソ#100	34.24	34.24	34.24	34.24	34.24	34.24
メタノール	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
オルト酢酸メチル	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
[塗料]						
外観	○	○	○	○	○	○
密着性	10	10	10	10	10	10
硬度	2H	2H	2H	2H	2H	2H
耐酸性	○	○	○	○	○	○
耐汚染性	○	○	○	○	○	○
耐擦傷性	ラビング前	0.16	0.16	0.37	0.31	0.34
(Haze値)	ラビング後	2.76	2.81	3.75	3.28	3.45
ラビング前後差		2.60	2.65	3.38	2.97	3.11
耐候性	700時間	97	98	98	99	97
	2800時間	93	92	90	90	93
水に対する接触角		80	90	79	79	80
MEKラビング性(300回)	◎	◎	○	○	○	○
ゲル分率	浸漬前	95.2	95.0	95.3	95.8	95.2
	浸漬後	92.2	92.3	91.2	91.0	92.2

## 実施例VIII.

## [実施例VIII-1]

攪拌装置、温度計および水冷コンデンサーを備えた500mlガラス製フラスコに、実施例1で得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1)88.4g(0.41モル)、無水マレイン酸40.2g(0.41モル)、N-メチルイミダゾール0.39g、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.09gを仕込んだ。

次に反応器内を攪拌下、気相部に空気を流入しつつフラスコを加熱し、液温度を90℃に保って8時間、さらに100℃で3時間、エステル化反応を行った。

反応生成物は淡黄色液体で、GPC分析を行ったところ、出発原料である無水マレイン酸、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルは消失して、新たにカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリレート単量体(c-1)が生成していることが確認された。分析の結果、この生成物は、酸価が180mgKOH/gであることから、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1)に一分子の無水マレイン酸が付加したカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリレート単量体であることが確認された。

## [実施例VIII-2]

実施例VIII-1のラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1)88.4g(0.41モル)の代わりに、実施例2で得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-2)177g(0.82モル)と無水マレイン酸(0.82モル)を用いた他は、実施例VIII-1と全く同じ方法でエステル化反応を行った。

反応生成物は淡黄色液体で、GPC分析を行ったところ、出発原料である無水マレイン酸、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルは消失して、新たにカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリレート単量体(c-2)が生成していることが確認された。分析結果、この生成物は、酸価が180mgKOH/gであることから、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組

成物 (a-2) に一分子の無水マレイン酸が付加したカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物であることが確認された。

[実施例VIII-3]

実施例VIII-1 のラクトン変性 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物 (a-1) 8.8. 4 g (0.41 モル) の代わりに、実施例 3 で得られたラクトン変性 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物 (a-3) 15.3 g (0.82 モル) と無水マレイン酸 (0.82 モル) を用いた他は、実施例VIII-1 と全く同じ方法でエステル化反応を行った。

反応生成物は淡黄色液体で、G P C 分析を行ったところ、出発原料である無水マレイン酸、ラクトン変性 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルは消失して、新たにカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリレート単量体 (c-3) が生成していることが確認された。分析結果、この生成物は、酸価が 19.7 mg KOH/g であることから、ラクトン変性 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物 (a-3) に一分子の無水マレイン酸が付加したカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物であることが確認された。

[実施例VIII-4]

実施例VIII-1 のラクトン変性 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物 (a-1) 8.8. 4 g (0.41 モル) の代わりに、実施例 4 で得られたラクトン変性 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物 (a-4) 16.1 g (0.82 モル) と無水マレイン酸 (0.82 モル) を用いた他は、実施例VIII-1 と全く同じ方法でエステル化反応を行った。

反応生成物は淡黄色液体で、G P C 分析を行ったところ、出発原料である無水マレイン酸、ラクトン変性 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルは消失して、新たにカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物 (c-4) が生成していることが確認された。分析結果、この生成物は、酸価が 19.1 mg KOH/g であることから、ラクトン変性 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物 (a-4) に一分子の無水マレイン酸が付加したカルボキシル基含有低

ラクトン変性アクリル酸エステル組成物であることが確認された。

[比較例VIII-1]

実施例VIII-1のラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1)88.4g(0.41モル)の代わりに、比較例1で得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a'-1)200g(0.82モル)と無水マレイン酸(0.82モル)を用いた他は、実施例VIII-1と全く同じ方法でエステル化反応を行った。

反応生成物は淡黄色液体で、GPC分析を行ったところ、出発原料である無水マレイン酸、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルは消失して、新たにカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(c'-1)が生成していることが確認された。分析結果、この生成物は、酸価が164mg KOH/gであることから、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1)に一分子の無水マレイン酸が付加したカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物であることが確認された。

[比較例VIII-2]

実施例VIII-1のラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1)88.4g(0.41モル)の代わりに、比較例2で得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a'-2)200g(0.82モル)と無水マレイン酸(0.82モル)を用いた他は、実施例VIII-1と全く同じ方法でエステル化反応を行った。

反応生成物は淡黄色液体で、GPC分析を行ったところ、出発原料である無水マレイン酸、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルは消失して、新たにカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(c'-2)が生成していることが確認された。分析結果、この生成物は、酸価が164mg KOH/gであることから、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1)に一分子の無水マレイン酸が付加したカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物であることが確認された。

## 比較例VIII-3

実施例VIII-1のラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1)88.4g(0.41モル)の代わりに、比較例3で得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a'-3)286g(0.82モル)と無水マレイン酸(0.82モル)を用いた他は、実施例VIII-1と全く同じ方法でエステル化反応を行った。

反応生成物は淡黄色液体で、GPC分析を行ったところ、出発原料である無水マレイン酸、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルは消失して、新たにカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(c'-3)が生成していることが確認された。分析結果、この生成物は、酸価が123mgKOH/gであることから、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1)に一分子の無水マレイン酸が付加したカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物であることが確認された。

## [比較例VIII-4]

実施例VIII-1のラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1)88.4g(0.41モル)の代わりに、比較例4で得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a'-4)387g(0.82モル)と無水マレイン酸(0.82モル)を用いた他は、実施例VIII-1と全く同じ方法でエステル化反応を行った。

反応生成物は淡黄色液体で、GPC分析を行ったところ、出発原料である無水マレイン酸、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルは消失して、新たにカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(c'-4)が生成していることが確認された。分析結果、この生成物は、酸価が98.4mgKOH/gであることから、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1)に一分子の無水マレイン酸が付加したカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物であることが確認された。

## [比較例VIII-5]

実施例VIII-1のラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1)8.8.4g(0.41モル)の代わりに、比較例5で得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a'-5)4.81g(0.82モル)と無水マレイン酸(0.82モル)を用いた他は、実施例VIII-1と全く同じ方法でエステル化反応を行った。

反応生成物は淡黄色液体で、GPC分析を行ったところ、出発原料である無水マレイン酸、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルは消失して、新たにカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(c'-5)が生成していることが確認された。分析結果、この生成物は、酸価が82.0mgKOH/gであることから、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1)に一分子の無水マレイン酸が付加したカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物であることが確認された。

#### [実施例VIII-5]

実施例VIII-1の無水マレイン酸の代わりに、無水フタル酸60.7g(0.41モル)を用いた他は、実施例VIII-1と全く同じ方法でエステル化反応を行った。

反応生成物は淡黄色液体で、GPC分析を行ったところ、出発原料である無水フタル酸、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルは消失して、新たにカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(c-5)が生成していることが確認された。分析結果、この生成物は、酸価が154mgKOH/gであることから、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1)に一分子の無水フタル酸が付加したカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物であることが確認された。

#### [実施例VIII-6]

実施例VIII-1の無水マレイン酸の代わりに、無水トリメリット酸78.7g(0.41モル)を用いた他は、実施例VIII-1と全く同じ方法でエステル化反応を行った。

反応生成物は淡黄色液体で、GPC分析を行ったところ、出発原料である無水

トリメリット酸、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルは消失して、新たにジカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(c-6)が生成していることが確認された。分析結果、この生成物は、酸価が275mg KOH/gであることから、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1)に一分子のトリメリット酸が付加したジカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物であることが確認された。

#### [実施例VIII-7]

実施例VIII-1の無水マレイン酸の代わりに、無水ピロメリット酸8.9.4g(0.41モル)を用いた他は、実施例VIII-1と全く同じ方法でエステル化反応を行った。

反応生成物は淡黄色液体で、GPC分析を行ったところ、出発原料である無水ピロメリット酸、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルは消失して、新たにトリカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(c-7)が生成していることが確認された。分析結果、この生成物は、酸価が12.9mg KOH/gであることから、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1)に一分子のピロメリット酸が付加したトリカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物であることが確認された。

#### 実施例IX.

[カルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a'-1~a'-7、a"-1~a"-5)の合成]

#### 参考例IX-5

攪拌装置、温度計および水冷コンデンサーを備えた500mlガラス製フラスコに、実施例1で得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1)8.8.4g(末端ヒドロキシル基として0.41モル、以下同様)、無水マレイン酸40.2g(0.41モル)、N-メチルイミダゾール0.39g、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.09gを仕込んだ。

次に反応器内を攪拌下、気相部に空気を流入しつつフラスコを加熱し、液温度を90℃に保って8時間、さらに100℃で3時間、エステル化反応を行った。

反応生成物は淡黄色液体で、GPC分析を行ったところ、出発原料である無水マレイン酸、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルは消失して、新たにカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a'-1)が生成していることが確認された。分析の結果、この生成物は、酸価が180mg KOH/gであることから、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1)に一分子の無水マレイン酸が付加したカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a'-1)であることが確認された。

#### 参考例IX-6

参考例IX-5のラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1)88.4g(0.41モル)の代わりに、実施例2で得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-2)177g(0.82モル)と無水マレイン酸(0.82モル)を用いた他は、参考例IX-5と全く同じ方法でエステル化反応を行った。

反応生成物は淡黄色液体で、GPC分析を行ったところ、出発原料である無水マレイン酸、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルは消失して、新たにカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a'-2)が生成していることが確認された。分析結果、この生成物は、酸価が180mg KOH/gであることから、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-2)に一分子の無水マレイン酸が付加したカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a'-2)であることが確認された。

#### 参考例IX-7

参考例IX-5のラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1)88.4g(0.41モル)の代わりに、実施例3で得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-3)153g(0.82モル)と無水マレイン酸(0.82モル)を用いた他は、参考例IX-5と全く同じ

方法でエステル化反応を行った。

反応生成物は淡黄色液体で、G P C分析を行ったところ、出発原料である無水マレイン酸、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルは消失して、新たにカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a'-3)が生成していることが確認された。分析結果、この生成物は、酸価が197mg KOH/gであることから、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-3)に一分子の無水マレイン酸が付加したカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a'-3)であることが確認された。

#### 参考例IX-8

参考例IX-5のラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1)88.4g(0.41モル)の代わりに、実施例4で得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-4)161g(0.82モル)と無水マレイン酸(0.82モル)を用いた他は、参考例IX-5と全く同じ方法でエステル化反応を行った。

反応生成物は淡黄色液体で、G P C分析を行ったところ、出発原料である無水マレイン酸、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルは消失して、新たにカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a'-4)が生成していることが確認された。分析結果、この生成物は、酸価が191mg KOH/gであることから、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-4)に一分子の無水マレイン酸が付加したカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a'-4)であることが確認された。

#### 参考比較例IX-6

参考例IX-5のラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1)88.4g(0.41モル)の代わりに、比較例1で得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1')200g(0.82モル)と無水マレイン酸(0.82モル)を用いた他は、参考例IX-5と全く同じ方法でエステル化反応を行った。

反応生成物は淡黄色液体で、G P C分析を行ったところ、出発原料である無水マレイン酸、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルは消失して、新たにカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a'-1')が生成していることが確認された。分析結果、この生成物は、酸価が164mg KOH/gであることから、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1')に一分子の無水マレイン酸が付加したカルボキシル基含有ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a'-1')であることが確認された。

#### 参考比較例IX-7

参考例IX-5のラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1)88.4g(0.41モル)の代わりに、比較例2で得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-2')200g(0.82モル)と無水マレイン酸(0.82モル)を用いた他は、参考例IX-5と全く同じ方法でエステル化反応を行った。

反応生成物は淡黄色液体で、G P C分析を行ったところ、出発原料である無水マレイン酸、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルは消失して、新たにカルボキシル基含有ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a'-2')が生成していることが確認された。分析結果、この生成物は、酸価が164mg KOH/gであることから、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-2')に一分子の無水マレイン酸が付加したカルボキシル基含有ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a'-2')であることが確認された。

#### 参考比較例IX-8

参考例IX-5のラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1)88.4g(0.41モル)の代わりに、比較例3で得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-3')286g(0.82モル)と無水マレイン酸(0.82モル)を用いた他は、参考例IX-5と全く同じ方法でエステル化反応を行った。

反応生成物は淡黄色液体で、G P C分析を行ったところ、出発原料である無水

マレイン酸、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルは消失して、新たにカルボキシル基含有ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a'-3')が生成していることが確認された。分析結果、この生成物は、酸価が123mg KOH/gであることから、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-3')に一分子の無水マレイン酸が付加したカルボキシル基含有ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a'-3')であることが確認された。

#### 参考比較例IX-9

参考例IX-5のラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1)88.4g(0.41モル)の代わりに、比較例4で得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-4')387g(0.82モル)と無水マレイン酸(0.82モル)を用いた他は、参考例IX-5と全く同じ方法でエステル化反応を行った。

反応生成物は淡黄色液体で、GPC分析を行ったところ、出発原料である無水マレイン酸、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルは消失して、新たにカルボキシル基含有ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a'-4')が生成していることが確認された。分析結果、この生成物は、酸価が98.4mg KOH/gであることから、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-4')に一分子の無水マレイン酸が付加したカルボキシル基含有ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a'-4')であることが確認された。

#### 参考比較例IX-10

参考例IX-5のラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1)88.4g(0.41モル)の代わりに、比較例5で得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-5')481g(0.82モル)と無水マレイン酸(0.82モル)を用いた他は、参考例IX-5と全く同じ方法でエステル化反応を行った。

反応生成物は淡黄色液体で、GPC分析を行ったところ、出発原料である無水マレイン酸、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルは消失し

て、新たにカルボキシル基含有ラクトン変性アクリル酸エステル組成物 (a'-5') が生成していることが確認された。分析結果、この生成物は、酸価が 82.0 mg KOH/g であることから、ラクトン変性 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物 (a-5') に一分子の無水マレイン酸が付加したカルボキシル基含有ラクトン変性アクリル酸エステル組成物 (a'-5') であることが確認された。

#### 参考例IX-9

参考例IX-5 の無水マレイン酸の代わりに、無水フタル酸 60.7 g (0.41 モル) を用いた他は、参考例IX-5 と全く同じ方法でエステル化反応を行った。

反応生成物は淡黄色液体で、GPC 分析を行ったところ、出発原料である無水フタル酸、ラクトン変性 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルは消失して、新たにカルボキシル基含有ラクトン変性アクリル酸エステル組成物 (a'-5) が生成していることが確認された。分析結果、この生成物は、酸価が 154 mg KOH/g であることから、ラクトン変性 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物 (a-1) に一分子の無水フタル酸が付加したカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物 (a'-5) であることが確認された。

#### 参考例IX-10

参考例VIII-5 の無水マレイン酸の代わりに、無水トリメリット酸 78.7 g (0.41 モル) を用いた他は、参考例IX-5 と全く同じ方法でエステル化反応を行った。

反応生成物は淡黄色液体で、GPC 分析を行ったところ、出発原料である無水トリメリット酸、ラクトン変性 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルは消失して、新たにジカルボキシル基含有ラクトン変性アクリル酸エステル組成物 (a'-6) が生成していることが確認された。分析結果、この生成物は、酸価が 275 mg KOH/g であることから、ラクトン変性 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物 (a-1) に一分子のトリメリット酸が付加したジカルボキシル基含有ラクトン変性アクリル酸エステル組成物 (a'-6) であることが確認された。

#### 参考例IX-11

参考例IX-5の無水マレイン酸の代わりに、無水ピロメリット酸8.9.4g(0.41モル)を用いた他は、参考例IX-5と全く同じ方法でエステル化反応を行った。

反応生成物は淡黄色液体で、GPC分析を行ったところ、出発原料である無水ピロメリット酸、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルは消失して、新たにトリカルボキシル基含有ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a'-7)が生成していることが確認された。分析結果、この生成物は、酸価が12.9mg KOH/gであることから、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物(a-1)に一分子のピロメリット酸が付加したトリカルボキシル基含有ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a'-7)であることが確認された。

#### [アクリルポリカルボン酸樹脂(A'-1~A'-6, A'-1'~A'-8)の合成]

##### 合成例IX-1

(ハーフエステル化されたアクリルポリカルボン酸樹脂(A'-1)の合成)

温度計、攪拌機、冷却管、窒素導入管及び適下ロートを備えた3リットルの反応器にキシレン200部、ソルベッソ100の100部及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100部を仕込み、125°Cに昇温した。この容器に、適下ロートを用い、参考例IX-5で得られたカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a'-1)100部、ステレン200部、アクリル酸シクロヘキシル580部、無水マレイン酸220部及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート400部からなるモノマー溶液、及びt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト100部及びキシレン100部からなる開始剤溶液を3時間かけて適下した。滴下終了後30分間にわたり130°Cで保持した後、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト10部及びキシレン50部からなる開始剤溶液を30分間で滴下した。この滴下終了後、更に1時間の間130°Cにて反応を継続させ、数平均分子量3,800のアクリルポリ酸無水物を含む樹脂ワニス(不揮発分50%)を得た。

得られたワニス2060部に、メタノール86部を加え、70°Cで23時間反応させ、酸価126mg-KOH/g-solidのハーフエステル化されたワニスを得た。

尚、得られた樹脂の赤外線吸収スペクトルを測定し、酸無水物の吸収(1785cm<sup>-1</sup>)の消失していることを確認した。

#### 合成例IX-2

(アクリルポリカルボン酸樹脂(A'-2)の合成)

合成例IX-1で使用したものと同じ反応器に、キシレン700部及びソルベツソ100を500部を仕込み、130°Cに昇温した。この容器に、適下ロートを用い、参考例IX-5で得られたカルボキシル基含有ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a'-1)380部、スチレン300部、アクリル酸2-エチルヘキシル350部、メタクリル酸イソブチル150部及びアクリル酸200部からなるモノマー溶液、及びt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト150部及びキシレン300部からなる開始剤溶液を3時間かけて適下した。滴下終了後30分間にわたり130°Cで保持した後、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト20部及びキシレン20部からなる開始剤溶液を30分間で滴下した。この滴下終了後、更に1時間の間130°Cにて反応を継続させた後、脱溶剤1100部し、数平均分子量1800、酸価156mg-KOH/g solidの樹脂のワニス(不揮発分70%)を得た。

#### 合成例IX-3

合成例IX-1で使用したものと同じ反応器に、キシレン700部及びソルベツソ100の350部を仕込み、130°Cに昇温した。この容器に、適下ロートを用い、参考例5で得られたカルボキシル基含有ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a'-1)240部、スチレン300部、アクリル酸2-エチルヘキシル258部、メタクリル酸イソブチル151部、アクリル酸51部、無水マレイン酸240部及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート300部からなるモノマー溶液、及びt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト150部及びキシレン150部からなる開始剤溶液を3時間かけて適下した。滴下終了後30分間にわたり125°Cで保持した後、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト20部及びキシレン20部か

らなる開始剤溶液を30分間で滴下した。この滴下終了後、更に1時間の間125°Cにて反応を継続させた後、脱溶剤1000部し、数平均分子量2,000の樹脂を含むワニス(不揮発分65%)を得た。

得られたワニス1590部に、メタノール125部を加え、70°Cで23時間反応させ、酸価126mgKOH/g solidのハーフエステル化されたアクリルポリカルボン酸樹脂(A'-3)を含むワニスを得た。尚、この樹脂について赤外線吸収スペクトルを測定し、酸無水物の吸収が消失するのを確認した。

#### 合成例IX-4

合成例IX-1におけるカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a'-1)を、参考例IX-6で得られたカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a'-2)100部に変えた他は、合成例IX-1と全く同じ方法により、数平均分子量1,800、酸価158mg-KOH/g-solidのハーフエステル化された樹脂(A'-4)を含むワニスを得た。尚、この樹脂について赤外線吸収スペクトルを測定し、酸無水物の吸収が消失するのを確認した。

#### 合成例IX-5

(アクリルポリカルボン酸(A'-5)の合成)

合成例IX-2におけるカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a'-1)を、参考例IX-7で得られたカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a'-7)345部に変えた他は、合成例IX-2と全く同じ方法により、数平均分子量3,800、酸価126mg-KOH/g-solidの樹脂を含むワニスを得た。尚、赤外線吸収スペクトルを測定し、酸無水物の吸収が消失するのを確認した。

#### 合成例IX-6

合成例IX-3におけるカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a'-1)を、参考例IX-8で得られたカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a'-8)225部に変えた他は、合成例IX-3と全く同じ方法により、数平均分子量2,000、酸価126mg-KOH/g-solidの樹脂

(A' - 6) を含むワニスを得た。尚、樹脂について赤外線吸収スペクトルを測定し、酸無水物の吸収 (1785cm<sup>-1</sup>) が消失するのを確認した。

#### 合成比較例IX- 1

(アクリルポリカルボン酸樹脂 (A'-1') の合成)

合成例IX- 2 におけるカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物を、参考比較例IX- 1 で得られたカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリレート単量体 (a'-1') 414部に変えた他は、合成例IX- 2 と全く同じ方法により、数平均分子量 3, 800、酸価 126 mg-KOH/g-solidの樹脂を含むワニスを得た。尚、この樹脂について赤外線吸収スペクトルを測定し、酸無水物の吸収 (1785cm<sup>-1</sup>) が消失するのを確認した。

#### 合成比較例IX- 2

(アクリルポリカルボン酸 (A'-2') の合成)

合成例IX- 2 におけるカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物を、参考比較例IX- 2 得られたカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物 (a'-2') 414部に変えた他は、合成例IX- 2 と全く同じ方法により、数平均分子量 3, 800、酸価 126 mg-KOH/g-solidの樹脂を含むワニスを得た。尚、この樹脂について赤外線吸収スペクトルを測定し、酸無水物の吸収 (1785cm<sup>-1</sup>) が消失するのを確認した。

#### 合成比較例IX- 3

(アクリルポリカルボン酸 (A'-3') の合成)

合成例IX- 2 におけるカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物を、参考比較例IX- 3 で得られたカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物 (a'-3') 550部に変えた他は、合成例 2 と全く同じ方法により、数平均分子量 3, 800、酸価 126 mg-KOH/g-solidのアクリルポリカルボン酸樹脂 (A'-3') を含むワニスを得た。尚、この樹脂について赤外線吸収スペクトルを測定し、酸無水物の吸収 (1785cm<sup>-1</sup>) が消失するのを確認した。

#### 合成比較例IX- 4

## (アクリルポリカルボン酸 (A'-4') の合成)

合成例IX-2におけるカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物を、参考比較例IX-4で得られたカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物 (a'-4') 690部に変えた他は、合成例IX-2と全く同じ方法により、数平均分子量3,800、酸価126mg-KOH/g-solidのアクリルポリカルボン酸樹脂 (A'-4') を含むワニスを得た。尚、この樹脂について赤外線吸収スペクトルを測定し、酸無水物の吸収 (1785cm<sup>-1</sup>) が消失するのを確認した。

## 合成比較例IX-5

## (アクリルポリカルボン酸 (A'-5') の合成)

合成例IX-2におけるカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物を、参考比較例IX-5で得られたカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物 (a'-5') 828部に変えた他は、合成例IX-2と全く同じ方法により、数平均分子量3,800、酸価126mg-KOH/g-solidのアクリルポリカルボン酸樹脂 (A'-5') を含むワニスを得た。尚、この樹脂について赤外線吸収スペクトルを測定し、酸無水物の吸収 (1785cm<sup>-1</sup>) が消失するのを確認した。

## 合成比較例IX-6

## (ハーフエステル化されたアクリルポリカルボン酸 (A'-6') の合成)

合成例IX-1において、カルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物 (a'-1) を添加しない他は、合成例IX-1と全く同じ方法により、数平均分子量1,800、酸価158mg-KOH/g-solidのハーフエステル化されたアクリルポリカルボン酸樹脂 (A'-6') を含むワニスを得た。尚、この樹脂について赤外線吸収スペクトルを測定し、酸無水物の吸収 (1785cm<sup>-1</sup>) が消失するのを確認した。

## 合成比較例IX-7

## (アクリルポリカルボン酸 (A'-7') の合成)

合成例IX-2においてカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物 (a'-1) を添加しない他は、合成例IX-2と全く同じ方法により、数平均

分子量 3, 800、酸価 126 mg-KOH/g-solid のアクリルポリカルボン酸樹脂 (A'-7') を含むワニスを得た。尚、樹脂について赤外線吸収スペクトルを測定し、酸無水物の吸収 (1785cm<sup>-1</sup>) が消失するのを確認した。

#### 合成比較例IX-8

(ハーフエステル化されたアクリルポリカルボン酸 (A'-8') の合成)

合成例IX-3においてカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物を添加しない他は、合成例IX-3と全く同じ方法により、数平均分子量 2, 000、酸価 125 mg-KOH/g-solid のハーフエステル化されたアクリルポリカルボン酸樹脂 (A'-8') を含むワニスを得た。尚、この樹脂について赤外線吸収スペクトルを測定し、酸無水物の吸収 (1785cm<sup>-1</sup>) が消失するのを確認した。

[ブロック化カルボキシル基含有アクリルポリカルボン酸 (bA'-1～bA'-2) の合成]

#### 合成例IX-7

攪拌装置、温度計、不活性ガス導入口、滴下ロート及び冷却装置を備えた4つ口フラスコに、合成例1で得られたアクリルポリカルボン酸樹脂 (A'-1) 412 g (2モル) を仕込み、35℃で、テトラヒドロフラン1000gと、エチルビニルエーテル (ブロック化剤) 1モル、35%硫酸0.2部を添加し、その温度で24時間反応させた。反応終了後、分液ロートに生成物を移し、10%の炭酸水素ナトリウム100gと飽和食塩水100gでアルカリ洗浄した。静置後、水層を分離除去した。この操作を20回繰り返し、飽和食塩水で3回洗浄作業を繰り返し、有機層中に硫酸ナトリウムを加えて、室温で3回乾燥し、減圧下でテトラヒドロフランを除去し、カルボキシル基がエチルビニルエーテルでブロック化されたアクリルポリカルボン酸 (bA'-1) を得た。

#### 合成例IX-8

合成例IX-7と同じ反応器に、合成例2で得られたアクリルポリカルボン酸樹脂 (A'-2) 2モルを仕込み、氷水で10℃以下に冷却し、テトラヒドロフラン300gとトリエチルアミン111gを加え、テトラヒドロフラン100gに溶解

したトリメチルシリルクロライド（ブロック化剤）1モルの溶液を、フラスコに30分かけて滴下し、滴下終了後に、1時間で氷浴を外して、更に10時間反応を続けた。次いで、氷水100部で3回洗浄し、更に減圧下でテトラヒドロフランを除去し、カルボキシル基がトリメチルシリルクロライドでブロック化されたアクリルポリカルボン酸（bA'-2）を得た。

#### 合成例IX-9

温度計、攪拌機、冷却管、窒素導入管及び滴下ロートを備えた2リットルの反応器にキシレン300部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート50部を仕込み、125°Cに昇温した。

上記の反応槽に、滴下ロートを用い、メタクリル酸グリシジル320部、スチレン167部、アクリル酸2-エチルヘキシル100部、参考例IX-2で得られたFM0.75の413部からなるモノマー溶液、及びt-ブチルパーオキシ2エチルヘキサノエイト120部及びキシレン150部からなる開始剤溶液を3時間かけて滴下した。

滴下終了後30分間にわたり125°Cで保持した後、t-ブチルパーオキシ2エチルヘキサノエイト10部及びキシレン200部からなる開始剤溶液を30分間で滴下した。

この滴下終了後、更に1時間の間125°Cにて反応を継続させ、数平均分子量3500、エポキシ当量450、水酸基価95mgKOH/g solidのポリエポキシド（IXB-1）を含むワニス（不揮発分60%）を得た。

#### 実施例IX-1

##### （架橋樹脂粒子の調製）

攪拌加熱装置、温度計、窒素導入管、冷却管及びデカンターを備えた反応器に、ビスヒドロキシエチルタウリン213部、ネオペンチルグリコール208部、無水フタル酸296部、アゼライン酸376部及びキシレン30部を仕込み昇温した。反応により生成した水はキシレンと共に沸させて除去した。還流開始より約3時間かけて反応液温を210°Cとし、カルボン酸相当の酸価が135mgKOH/g solidになるまで攪拌と脱水とを継続して反応させた。液温を140°Cまで冷却した後、「カージュラE10」（シ

エル社製のバーサティック酸グリシジルエステル)500部を30分で滴下し、その後2時間攪拌を継続して反応を終了した。固体分酸価55mgKOH/g solid、ヒドロキシル価91mgKOH/g solid及び数平均分子量1250の両性イオン基含有ポリエステル樹脂を得た。

この両性イオン基含有ポリエステル樹脂10部、脱イオン水140部、ジメチルエタノールアミン1部、スチレン50部及びエチレングリコールジメタクリレート50部をステンレス製ピーカー中で激しく攪拌することによりモノマー懸濁液を調製した。また、アゾビスシアノ吉草酸0.5部、脱イオン水40部及びジメチルエタノールアミン0.32部を混合することにより開始剤水溶液を調製した。

攪拌加熱装置、温度計、窒素導入管及び冷却管を備えた反応容器に上記両性イオン基含有ポリエステル樹脂5部、脱イオン水280部及びジメチルエタノールアミン0.5部を仕込み、80℃に昇温した。ここに、モノマー懸濁液251部と開始剤水溶液40.82部とを同時に60分かけて滴下し、更に60分反応を継続した後、反応を終了させた。動的光散乱法で測定した粒子径55nmを有する架橋樹脂粒子エマルジョンが得られた。

このエマルジョンにキシレンを加え、減圧下共沸蒸留により水を除去し、媒体をキシレンに置換して、固体分含有量20重量%の架橋樹脂粒子のキシレン溶液を得た。

#### (クリア塗料組成物の調製)

合成例X-1で得たアクリルポリカルボン酸樹脂(A'-1)、合成例X-9で得たポリエポキシド(IXB-1)、住友化学社製「スミライザーBHT」(IXC-1)及び「スミライザーTPP-R」(IXC-2)を配合し、テトラブチルアンモニウムプロミド硬化触媒(IXF-1)0.5部、ジブチル錫ビス(ブチルマレート)硬化触媒(IXG-1)1部、チバガイギー社製紫外線吸収剤「チヌビン900」2部、三共社製光定化剤「サノールS-440」1部およびモンサント社製表面調製剤「モダフロー」0.1部をディスパー攪拌しながら更に加えて、硬化性樹脂組成物を作製した。得られた樹脂組成物に、上述のようにして調製した架橋樹脂粒子のキシレン溶液10部を追加し、ついで酢

酸ブチル/キシレン=1/1からなる溶媒でフォードカップNo. 4で30秒に粘度調節してクリア塗料組成物を得た。得られたクリア塗料組成物の固形分含有量及び耐黄変性を評価するために不揮発分及び色差を測定した。

#### 塗料不揮発分 (NV)

塗料粘度をフォードカップNo. 4を用いて20°Cで30秒に調整した後、塗料組成物0.5gを精秤し、トルエン3ccで希釀した後110°Cで1時間焼き付け塗料不揮発分(重量%)を測定した。

#### 色差

2枚の白板上にクリヤー塗料のみを乾燥膜厚で50μとなるように塗装し、1枚は160°Cで30分焼き付けし、もう1枚は140°Cで30分焼き付けた。スガ試験機社製のSMカラーコンピューターSM-4で、クリヤー膜厚50μmでのb値をそれぞれ測定し、白板との差 $\Delta b$ 160°C、 $\Delta b$ 140°Cを求め、その差 $\Delta(\Delta b) = \Delta b$ 160°C -  $\Delta b$ 140°Cを色差とした。

他方、厚さ0.8mmのりん酸処理鋼板にカチオン電着塗料(日本ペイント株式会社製パワートップU-50)及び中塗り塗料(日本ペイント株式会社製オルガP-2)をそれぞれ乾燥厚さ25μmおよび40μmとなるように塗装した工程試験板に、溶剤型ハイソリッドベース塗料(日本ペイント社製)を乾燥塗膜の厚さが約16μmとなるようにエアースプレー塗装し、約7分間セッティングすることによりベース塗膜を形成した。

その上に、得られたクリア塗料組成物を、静電塗装機(ランズバーグゲマ社製の「オート・Rea」)により、霧化圧5kg/cm<sup>2</sup>で乾燥膜厚が約40μmとなるように塗装し、約7分間セッティング後、140°Cで25分間焼き付けた。

尚、上記溶剤型ハイソリッドベース塗料の配合は、日本ペイント社製のアクリル樹脂(不揮発分80%、水酸基価100mgKOH/g solid、酸価30mgKOH/g solidおよび数平均分子量1800)20部、日本ペイント社製のポリエステル(不揮発分80%、水酸基価100mgKOH/g solid、酸価12mgKOH/g solidおよび数平均分子量2600)30部、三

井サイアナミド社製のメラミン樹脂「サイメル202」(不揮発分80%)40部、三井サイアナミド社製のメラミン樹脂「サイメル327」(不揮発分90%)10部、東洋アルミ社製の「アルペーストA160-600」(不揮発分65%)10部およびイソプロピルアルコール7部である。

#### 鉛筆硬度

JIS K5400 8、4.2に準拠して行った。

#### 耐水性

得られた硬化塗膜を水道水に40℃において10日間浸漬した後に、塗膜表面を以下の基準で目視評価した。

変化が観察されない場合 ○、かすかに痕跡が見られる場合 △、塗膜に異常が認められる場合 ×。

#### 耐擦り傷性

クレンザーの50%水分散体1g(花王社製「ニューホーミングクレンザー」(研磨剤87%、界面活性剤5%及びその他))を塗布した2×2cmのセル製布を学振型染色摩擦堅牢度試験機(大栄科学精機社製)の摺動ヘッドに装着した。500gの負荷をかけた摺動ヘッドを、得られた硬化塗膜の上で20往復させた後、テスト部の20°グロスを測定し、グロス保持率(%)を算出した。

#### 耐擦り傷性

クレンザーの50%水分散体1g(花王社製「ニューホーミングクレンザー」(研磨剤87%、界面活性剤5%及びその他))を塗布した2×2cmのセル製布を学振型染色摩擦堅牢度試験機(大栄科学精機社製)の摺動ヘッドに装着した。500gの負荷をかけた摺動ヘッドを、得られた硬化塗膜の上で20往復させた後、テスト部の20°グロスを測定し、グロス保持率(%)を算出した。

#### 耐酸性

得られた硬化塗膜を1重量%濃度の硫酸水溶液0.5mlに、75℃において30分間接触させた後に、塗膜表面を以下の基準で目視評価した。

異常が観察されない場合 5、かすかに痕跡が見られる場合 4、はっきり痕跡

が認められる場合 3、微細な穴の集合体が数個認められる場合 2、微細な穴の集合体が全面に認められる場合 1。

#### 耐候性

岩崎電気社製「アイスパーUVテスターSUV-W13」において、ブラックパネル温度63°C、湿度70%の条件で、100mW/cm<sup>2</sup>の紫外線照射24時間およびブラックパネル温度50°C、湿度100%の条件で放置24時間を1サイクルとして、5サイクル行った後に、塗膜表面を以下の基準で目視評価した。

異常が観察されない場合 ○、若干ワレが認められる場合 △、著しくワレが認められる場合 ×。

#### 密着性(ノンサンドリコート性)

中塗塗料塗装板に、ハイソリッドベース塗料(日本ペイント社製)を乾燥塗膜の厚さが約16μmとなるようにエアースプレー塗装し、約7分間セッティングした。但し、水性ベース塗料(日本ペイント社製)を用いる場合は、エアースプレー塗装して約1分間セッティングした後、80°Cで5分間プレヒートした。

ついで、表IX-6およびIX-7に示す配合(固形分)で各樹脂成分を配合し、フォードカップNo.4で30秒に粘度を調節し、得られたクリア塗料組成物を静電塗装機「オート・Rea」(ランズバーグゲマ社製)で霧化圧5kg/cm<sup>2</sup>にて乾燥膜厚が約40μmとなるように塗装し、約7分間セッティングした後に160°Cで30分間焼き付けた。

得られた塗装板をデシケータ中で30分間放置し、その後、再び上記ハイソリッドベース塗料(日本ペイント社製)を、上記と同様に塗装およびセッティングし、その塗膜の上に、上記クリア塗料組成物を上記と同様に塗装およびセッティングし、120°Cで30分間焼き付けた。

形成された塗膜の表面に、カッターナイフ(NTカッターS型またはA型)を用いて、間隔2mmで縦11本×横11本の、塗膜を貫通して塗装板の素地に達するクロスカットを入れ、100個の正方形を塗膜に形成した。このクロスカットした塗膜の上に、幅24mmのセロハン粘着テープ(ニチバン社製)を、気泡が生じないように指先

で均一に圧着した。直ちに粘着テープの一端を持ち、塗膜の表面に対して垂直に急激に引っ張ることにより粘着テープを塗膜の表面から剥離させた。

粘着テープと共に剥離した塗膜の面積率に基づく以下の基準の下に、塗膜の密着性を評価した。

#### 剥離面積率 評価

0 % 5、5 %未満で正方形の完全剥離なし 4、15 %未満で正方形の完全剥離なし 3、35 %未満 2、35 %以上 1。

この結果、耐擦傷性に優れ低温硬化が可能で、他の性能は維持された塗膜が得られることが分かった。

#### 実施例X.

##### 実施例X-1

空気導入管、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた4つロフラスコに、メタクリル酸1616部(18.8モル)、ε-カプロラクトン(ε-CL)1610部(14.1モル)、重合抑制剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル(HQME)1.99部、反応触媒として塩化第1スズ(SnCl<sub>2</sub>)0.199部を入れ、空気を通じながら100°Cで23時間反応させた。ε-カプロラクトンの反応率は99.3%、反応物の色相は20(APHA)であつた。

得られたラクトン変性メタクリル酸エステル組成物に他のモノマーを共重合させたところ良好なアクリルポリオール樹脂を得た。

##### 実施例X-2

反応触媒としてモノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート0.795部を入れて反応させた以外は実施例X-1と同様に行った。ε-カプロラクトンの反応率は99.5%、反応物の色相は20(APHA)であつた。

得られたラクトン変性メタクリル酸エステル組成物に他のモノマーを共重合させたところ良好なアクリルポリオール樹脂を得た。

##### 比較例X-1

反応触媒としてテトラブチルチタネート (TBT) 0.147部を入れて、空気を通じながら 100℃、64 時間反応させた以外は実施例 1 と同様に行った。 $\epsilon$ -カプロラクトンの反応率は 99.6%、反応物の色相は 50 (APHA) であつた。

#### 比較例 X-2

空気導入管、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 4 つロフラスコに、メタクリル酸 1616 部 (18.8 モル)、 $\epsilon$ -カプロラクトン ( $\epsilon$ -CL) 4286 部 (37.6 モル)、重合抑制剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル (HQME) 1.99 部、反応触媒として p-トルエンスルホン酸・1 水和物 0.4 部を入れ、空気を通じながら 100℃で 16 時間反応させた。 $\epsilon$ -カプロラクトンの反応率は 99.4%、反応物の色相は 40 (APHA) であつた。

#### 実施例 X-3

温度計、還流冷却器、窒素ガス導入口、攪拌機を備えた 4 つロフラスコに酢酸ブチル 50 部、トルエン 50 部、ジターシヤリブチルパーオキシド (DTBP) 0.1.0 部を仕込み、115℃まで昇温し、115℃に達したところでステレン 17.3 部、ブチルメタクリル酸エステル 17.3 部、ブチルアクリル酸エステル 17.3 部、メタクリル酸 2.0 部、実施例 1 で合成したカプロラクトン変性メタクリル酸エステル組成物 46 部、メタクリル酸 0 部、アゾビスイソブチロニトリル 1.0 部を 3 時間で滴下し更に 4 時間反応を継続し、良好なアクリルポリオール樹脂透明溶液を得た。

#### 実施例 X-4 及び比較例 X-3 および X-4

実施例 X-2、比較例 X-1 および X-2 で得たカプロラクトン変性メタクリル酸エステル組成物及び 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル (HEMA) を実施例 X-3 と同様の装置、配合条件で重合させたところ、実施例 X-2 で得られたモノマーからは良好なアクリルポリオール樹脂透明溶液を得ることができたが、比較例 X-1 で得たモノマーの場合は重合途中において反応液が着色が大きかった。

比較例 2 で得たモノマーの場合を使用して、塗料材料を作製する場合、塗膜の耐擦傷性が悪い。

アクリル樹脂の重合において、得られるヒドロキシル価 (OHV) を 120 に、又  $T_g$  を 0 ~ 10 °C に設定した上記実施例 3 ~ 4 及び比較例 4 において、実施例では  $\epsilon$ -カプロラクトンの単一付加物 ( $n = 1$ ) の割合が高く、かつアクリル樹脂の硬化物の硬度が下がる  $\epsilon$ -カプロラクトンの二連鎖以上の付加物の割合が低くなることが分かる。

これらの二連鎖以上の  $\epsilon$ -カプロラクトン付加物の割合が少ないものを、例えば自動車用トップコートの塗料材料として用いる場合、塗膜の硬度、仕上り外観、耐候性、耐酸性、耐汚染性、光沢、柔軟性、耐擦傷性のバランス良い塗膜を作ることが出来る。

#### 実施例 X-5

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計を備えたガラス製フラスコに、アクリル酸 144 部 (2 モル)、p-トルエンスルホン酸 1 水塩 8 部、及び重合防止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル 0.08 部を仕込み、液温を 80 °C に保ちつつ、滴下ロートより  $\epsilon$ -カプロラクトン 171 部 (1.5 モル) を、4 時間かかって滴下反応させた。

滴下終了後、さらに 2 時間同温度で反応させ、反応を完結させた。反応液をガスクロ分析したところ、 $\epsilon$ -カプロラクトンの転化率は 99.3 % であった。

得られたカプロラクトン変性アクリル酸エステル組成物の構造を確認するため、反応液中の p-トルエンスルホン酸を 1.1 倍当量の 5 % 苛性ソーダメタノール液で中和を行ない、ロータリーエバポレーターにて過剰のアクリル酸を減圧下 10 °C で除去を行なった。

得られた反応液をろ過して、カプロラクトン変性アクリル酸エステル組成物を得た。

得られたカプロラクトン変性アクリル酸エステル組成物（F A 0 7 5 A）について物性を測定した。得られた分析結果は次のとおりである。

酸価：3. 5 9 mg-KOH/g

二重結合：3. 6 8 mg当量/g

GPCによるポリスチレン換算数平均分子量：2 7 3

元素分析：C 5 9. 9 %、H 7. 6 %

また得られたカプロラクトン変性アクリル酸エステル組成物の示性式は次のようであり、 $n = 1. 7 6$ である。



#### 実施例X-6

酸性触媒として9 8 %硫酸8部使用した以外は実施例X-5と同様にして、カプロラクトン変性アクリル酸エステル組成物を製造した。

得られた反応液をガスクロ分析したところ、 $\epsilon$ -カプロラクトンの転化率は、9 9. 1 %であった。

さらに実施例X-5と同様の操作により、硫酸の中和後、アクリル酸を除去して、ろ過することにより、カプロラクトン変性アクリル酸エステル組成物を得た。

得られたカプロラクトン変性アクリル酸エステル組成物（F A 0 7 5 A 2）について同様の分析を行なった。その結果は次のとおりである。

酸価：3. 6 1 mg-KOH/g

二重結合：3. 7 3 mg当量/g

GPCによるポリスチレン換算数平均分子量：2 7 5

#### 実施例7

カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体としてメタクリル酸1 7 2部（2.0モル）使用した以外は実施例5と同様にして、カプロラクトン変性アクリル酸エステル組成物を製造した。

得られた反応液をガスクロ分析したところ、 $\epsilon$ -カプロラクトンの転化率は、9 9. 2 %であった。

さらに、実施例X-5と同様に精製したところ、カプロラクトン変性アクリル酸エステル組成物(FM075A)を得た。

得られたカプロラクトン変性アクリル酸エステル組成物について実施例X-5と同様の分析を行なった。その結果は次のとおりである。

酸価：3. 41 mg-KOH/g

二重結合：3. 51 mg当量/g

GPCによるポリスチレン換算数平均分子量：287

#### 比較例X-5

$\epsilon$ -カプロラクトン236部(2モル)使用した以外は実施例X-5と同様にして、カプロラクトン変性アクリル酸エステル組成物を製造した。

得られた反応液をろ過して、カプロラクトン変性アクリル酸エステル組成物(FA200A)を得た。

得られたカプロラクトン変性アクリル酸エステル組成物について物性を測定した。得られた分析結果は次のとおりである。

酸価：3. 30 mg-KOH/g

二重結合：3. 38 mg当量/g

ポリスチレン換算数平均分子量：297

元素分析：C 59. 9%，H 7. 6%

また得られたカプロラクトン変性アクリル酸エステル組成物のnは1. 97であった。

同様にしてアクリル酸/ $\epsilon$ -カプロラクトン=1/0. 5モル比で反応させ実施例のFA050Aを得た。

同様にしてメタクリル酸/ $\epsilon$ -カプロラクトン=1/0. 5モル比で反応させ実施例のFM050Aを、メタクリル酸/ $\epsilon$ -カプロラクトン=1/2. 0モル比で反応させ比較例のFM200Aを得た。結果を表X-1に示す。

	ラクトン 付加数	0	1	2	3	4	合計	平均付 加数	Mn
AA除去 前	FA050A	35.1	39.5	19	5.2	1.1	99.9	0.98	183
AA除去 後		0.0	61.0	29.3	8.0	1.7	100.0	1.50	244
AA除去 前	FA075A	23.4	36.4	25.8	10.5	3.9	100.0	1.35	226
AA除去 後		0	47.5	33.7	13.7	5.1	100.0	1.76	273
AA除去 前	FA200A	16.3	32.2	28.9	14.8	7.6	99.8	1.65	260
AA除去 後		0	38.6	34.6	17.7	9.1	100.0	1.97	297
ラクトン 付加数		0	1	2	3	4	合計	平均付 加数	Mn
MAA除去 前	FM050A	38.2	38.3	17.7	4.8	1	100.0	0.92	191
MAA除去 後		0	62.0	28.6	7.8	1.6	100.0	1.49	256
MAA除去 前	FM075A	23.4	36.4	25.8	10.5	3.9	100.0	1.35	240
MAA除去 後		0	47.5	33.7	13.7	5.1	100.0	1.76	287
MAA除去 前	FM200A	16.3	32.2	28.9	14.8	7.6	99.8	1.65	274
MAA除去 後		0	38.6	34.6	17.7	9.1	100.0	1.97	311

### 応用例

温度計、還流冷却器、窒素ガス導入口、攪拌機を備えた4つロフラスコに酢酸  
ブチル50部、トルエン50部、ジターシヤリブチルパーオキシド(DTBP  
O)1.0部を仕込み、115℃まで昇温し、115℃に達したところでスチレ  
ン17.3部、ブチルメタクリル酸エステル17.3部、ブチルアクリル酸エス  
テル17.3部、メタクリル酸2.0部、実施例5で合成したラクトン変性アクリ  
ル酸エステル組成物46部、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル0部、  
アゾビスイソブチロニトリル1.0部を3時間で滴下し更に4時間反応を継続し、  
良好なアクリルポリオール樹脂透明溶液を得た。

二連鎖以上の $\epsilon$ -カプロラクトン付加物の割合が少ないものを、例えば自動車用トップコートの塗料材料として用いる場合、塗膜の硬度、仕上り外観、耐候性、耐酸性、耐汚染性、光沢、柔軟性、耐擦傷性のバランス良い塗膜を作ることが出来る。

### 産業上の利用可能性

本発明の第I～VIIに関する製造法により得られる低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物、該組成物と他のエチレン性不飽和單量体と反応させて得られアクリルポリオール樹脂(A)及び該樹脂を含んでなる硬化性樹脂組成物は、種々の慣用の橋かけ剤及びその他の通常用いられる成分の配合により、種々のバランスの取れた高品質の工業用仕上剤、例えば塗料や粘着剤、紫外線及び電子硬化コーティング剤、反応性改質剤等となし得ることが出来る。

該硬化性樹脂組成物を含んでなる組成物は、作業性よく、塗膜の耐水性、耐酸性雨性、耐汚染性、耐レトルト性、密着性、低温硬化性、ウェットインク適性等に優れ、耐擦傷性と耐酸性がバランスの取れ、かつ耐屈曲性及びリコート密着性に優れるた塗料を製造することができ、自動車、家電製品、飲食料用缶の外面内面用水性塗料、特に缶外面仕上げ用クリヤ塗料、自動車用トップコートの塗料材料に適する。

従来型の被膜形成性樹脂を用いた塗剤組成物にあっては、耐酸性の不良の原因であった、メラミン樹脂硬架剤を使用した場合においても、本発明の塗料を用いれば、何らの問題をも発生しないという、大きなメリットが、もたらされる。

本発明の第VII～VIIIに関するカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリレート単量体組成物は、(メタ)アクリロイル基とカルボキシル基を分子内に有し、金属やその他の素材との密着性、さらに水およびアルカリ水溶液溶解性、とりわけ紫外線硬化を利用したパターン形成のアルカリ現像工程における現像時間の短縮、未硬化部分の除去性の改善に効果があり、また、本発明の上記化合物が、工業的

に実施可能な製造法で経済的に安く提供できる。

上記のカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリレート単量体組成物を重合してなる硬化性樹脂組成物からは、ハイソリッドの塗料が調製でき、その塗料により得られる皮膜は、酸性雨に対する耐酸性、耐すり傷性、耐黄変性および外観に優れ、低温硬化が可能である。

本発明の第Xの低カプロラクトン変性ポリエステル不飽和単量体は、短かい工程で、しかも工業的に容易に製造することができる。

得られた低カプロラクトン変性ポリエステル不飽和単量体は、ラジカル重合性不飽和基を1個有し、また末端にカルボキシル基を有しているので、これをを利用して熱硬化性塗料、接着剤、架橋剤、エマルジョン安定剤、分散剤、乳化剤などの原料、中間体として広範囲な応用が期待される。

また、本発明の低カプロラクトン変性ポリエステル不飽和単量体を使用する組成物は、組成物のTgを上げてタックをなくすことが出来るので、特に電気材料分野等で有用である。

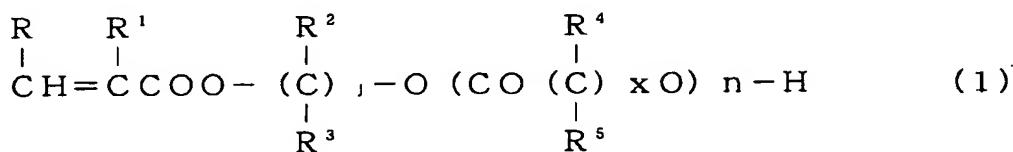
また、着色の少ない低カプロラクトン変性ポリエステル不飽和単量体が得られる。

本発明によれば、原料として用いるカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体が持つラジカル重合性官能基の数と同一のラジカル重合性官能基を有する、ラクトンの平均付加量が0.3以上1.0モル未満の低ラクトン変性ポリエステル不飽和単量体を製造することができる。特に、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸を用いた場合には、ラジカル重合性官能基を全く含まない化合物や2個以上含む化合物を生成させることなく、ラジカル重合性不飽和官能基を必ず1個含む低ラクトン変性ポリエステル不飽和単量体を製造することができる。

得られた低ラクトン変性ポリエステル不飽和単量体は、反応性に富むカルボキシル基を片末端に有し、さらに、このカルボキシル基から遠く離れたところにラジカル重合性不飽和基があるという特徴を持っている。

## 請求の範囲

1. 下記一般式(1)で表される、ラクトン2連鎖以上( $n \geq 2$ )の単量体の割合が50% (GPC面積%) 未満の低ラクトン変性ヒドロキシアルキ(メタ)ルアクリル酸エステル組成物。



(式中、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は独立的に水素又はメチル基であり、jは2~6の整数であり、x n個のR<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は独立的に水素であるか、又は炭素原子1~12のアルキル基であり、xは4~7であり、そしてnは0又は1以上の整数であり、組成物中のnの平均値は0.3以上1.0未満である。)

2. 原料として用いるヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルが、ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸エステルであることを特徴とする請求項1記載の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物。

3. 原料として用いるラクトンモノマーが、ε-カプロラクトン及び/又はバレロラクトンである請求項1記載の低ラクトン変性ヒドロキシ(メタ)アルキルアクリル酸エステル組成物。

4. 組成物中の残留ラクトンの含有量が0~10重量%である請求項1記載の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物。

5. 組成物中の残留ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルの含有量が20重量%よりも多く、50重量%までである請求項1記載の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物。

6. 組成物中のジ(メタ)アクリレート副生物の含有量が2重量%又はそれ以下である請求項1記載の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリ

ル酸エステル組成物。

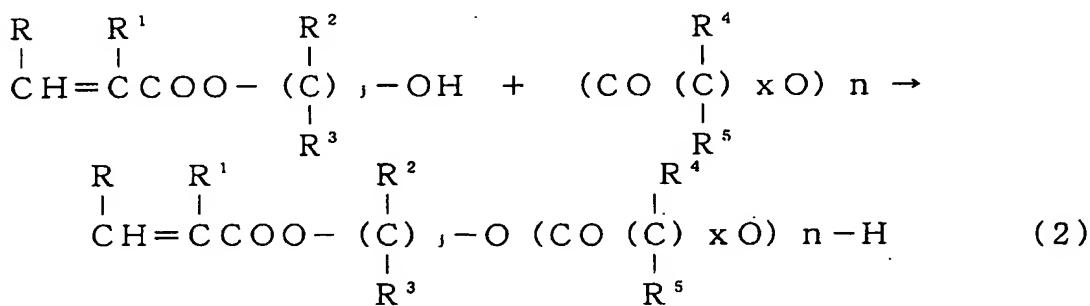
7. 組成物中のミカエル付加、アクリル重合、エステル交換又はその他の副反応から得られる副生物の含有量が10重量%以下である請求項1記載の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物。

8. 該組成物製造時の開環重合に使用される触媒が仕込み総量に対し1000ppm(重量)よりも少ない請求項1~7のいずれかに記載の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物。

9. 該組成物製造時の開環重合に使用されるヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルの重合抑制剤が仕込み総量に対し1重量%以下である請求項1~8の9いずれかに記載の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物。

10. 請求項1~9のいずれか1項に記載の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物を重合成分に用いて得られるアクリルポリオール樹脂。

11. 下記一般式(2)で表される反応により、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルにラクトンを開環重合させポリラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルを製造するに際し、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルとラクトンモノマーの反応モル比率を1より大きくして反応させることを特徴とする、ラクトン2連鎖以上( $n \geq 2$ )の単量体の割合が50%(GPC面積%)未満の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物の製造法。



(式中、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は独立的に水素又はメチル基であり、jは2～6の整数であり、x n個のR<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は独立的に水素であるか、又は炭素原子1～12のアルキル基であり、xは4～7であり、そしてnは0又は1以上の整数であり、組成物中のnの平均値は0.3以上1.0未満である。)

12. ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルがヒドロキシエチルアクリル酸エステルであるか又はヒドロキシエチルメタクリル酸エステルである請求項11記載の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物の製造法。

13. ラクトンモノマーが、ε-カプロラクトン及び/又はバレロラクトンである請求項11又は12記載の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物の製造法。

14. 組成物中のnの平均値が0.35から1.0未満である請求項11～13記載の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物の製造法。

15. 組成物中の残留ラクトンの含有率が0～10重量%である請求項11～13記載の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物の製造法。

16. 組成物中の残留ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルの含有量が、20重量%以上50重量%までである請求項11～13記載の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物の製造法。

17. 組成物中のジ(メタ)アクリラート副生物の含有量が2重量%又はそれ以下である請求項11～13記載の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物の製造法。

18. 組成物中のミカエル付加、アクリル重合、エステル交換又はその他の副反応から得られる副生物の含有量が10重量%以下である請求項11～13記載の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物の

製造法。

19. ラクトンとヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステルとの反応に使用される触媒量が、仕込み総量に対し 1000 ppm（重量）よりも少ない請求項 11～18 のいずれかに記載の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物の製造法。

20. ラクトンとヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステルの重合抑制剤が、仕込み総量に対し 1 重量% 以下である請求項 11～18 のいずれかに記載の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物の製造法。

21. 請求項 1 記載の一般式（1）で表されるラクトン 2 連鎖以上（ $n \geq 2$ ）の単量体の割合が 50%（GPC面積%）未満の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）を少なくとも重合成分に含んでなるアクリルポリオール樹脂（A）0.5～80 重量部およびメラミン樹脂（B）0.5～50 重量部からなる硬化性樹脂組成物（ただし、（A）と（B）の合計は 100 重量部を超えない）。

22. 低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）が、ヒドロキシエチル（メタ）アクリル酸エステルを用いて得られるものである請求項 21 記載の硬化性樹脂組成物。

23. 低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）が、 $\varepsilon$ -カプロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、又はこれらの混合物を用いて得られるものである請求項 21 又は 22 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

24. アクリルポリオール樹脂（A）が、  
低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）5～70 重量部、  
炭素数 1～20 のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート 0～90 重量部、

(メタ) アクリル酸 0～30 重量部、及び  
他の重合性不飽和モノマーが 0～40 重量部  
からなる請求項 21～23 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

25. アクリルポリオール樹脂 (A) が、水酸基価 5～250、数平均分子量 3,000～300,000 である請求項 1～4 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

26. 請求項 1 記載の一般式 (1) で表される、ラクトン 2 連鎖以上 ( $n \geq 2$ ) の単量体の割合が 50 % (GPC面積%) 未満の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル (メタ) アクリル酸エステル組成物 (a) を少なくとも重合成分に含んでなるアクリルポリオール樹脂 (A) 5～30 重量部、及びアミノプラスチック樹脂 (IV-B) 10～60 重量部からなるメラミン硬化水系塗料組成物。

27. アクリルポリオール樹脂 (A) が、  
低ラクトン変性ヒドロキシアルキル (メタ) アクリル酸エステル組成物 (a) 3～40 重量%、  
 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸 1～20 重量%、  
アルキル基の炭素数が 1～6 の N-アルコキシメチル (メタ) アクリレート 1～25 重量%、及び  
芳香族ビニルモノマーとアルキル (メタ) アクリレートの和が 100 重量% から  
上記の合計を引いた残りの重量%  
からなることを特徴とする請求項 26 に記載のメラミン硬化水系塗料組成物。

28. アクリルポリオール樹脂 (A) が、  
数平均分子量 2,000～50,000、  
水酸基価 10～150 mg-KOH/g、及び  
Tg 点 0～60 °C、  
である請求項 26 又は 27 に記載のメラミン硬化水系塗料組成物。

29. アミノプラスチック樹脂 (IV-B) が  
メラミン樹脂 (j)、

ベンゾグアナミン、スピログアナミン、アセトグアナミン又はフタログアナミンからなる群から選ばれた1種以上のグアナミン樹脂(k)、及び/又はメラミンーグアナミン共縮合樹脂(1)

である請求項26～28のいずれかに記載のメラミン硬化水系塗料組成物。

30. 自動車、家電製品、又は飲食料用缶用に使用される請求項26～29のいずれかに記載のメラミン硬化水系塗料組成物。

31. 請求項1記載の一般式(1)で表される、ラクトン2連鎖以上( $n \geq 2$ )の単量体の割合が50% (GPC面積%) 未満の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物(a)を用いて得られるアクリルポリオール樹脂(V-A) 50～90重量部及びポリイソシアネート化合物(V-B) 50～10重量部を必須成分として含有する硬化性樹脂組成物(ただし、(V-A)と(V-B)の合計は100重量部を超えない。)。

32. アクリルポリオール樹脂(V-A)が、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物(a) 5～65重量%、水酸基含有ビニルモノマー0～30重量%、及び他のビニル系モノマー(残り)からなる請求項31記載の硬化性樹脂組成物。

33. 請求項1記載の一般式(1)で表される、ラクトン2連鎖以上( $n \geq 2$ )の単量体の割合が50%未満の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物(a)に、カルボキシル基含有ビニル系モノマーと、これ以外のビニル系モノマーとを反応させて得られる、カルボキシル基及び架橋性官能基を有するアクリルポリオール樹脂(VI-A) 0.5～80重量部およびポリイソシアネート化合物(VI-B) 0.5～50重量部を必須成分として含有する硬化性樹脂組成物(ただし、(VI-A)と(VI-B)の合計は100重量部を超えない。)。

34. アクリルポリオール樹脂(VI-A)が、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物(a)を重合して得られるヒドロキシル基含有樹脂と、無水(メタ)アクリル酸とを反応させ、次いで、得られる反

応生成物に、カルボキシル基含有ビニル系モノマーと、これ以外のビニル系モノマーとを反応させて得られるカルボキシル基及び架橋性官能基を有するビニル系共重合体である請求項33記載の硬化性樹脂組成物。

35. アクリルポリオール樹脂(VI-A)が、ヒドロキシル基含有樹脂として、請求項34記載のヒドロキシル基含有樹脂と、ヒドロキシル基含有ウレタン樹脂、ヒドロキシル基含有エポキシ樹脂、ヒドロキシル基含有セルロース誘導体及びヒドロキシル基含有ポリエステル樹脂よりなる群から選ばれる1種以上の樹脂とを用いて得られるものである請求項33記載の硬化性樹脂組成物。

36. アクリルポリオール樹脂(VI-A)が、ヒドロキシル基含有樹脂として、請求項34記載のヒドロキシル基含有樹脂及びヒドロキシル基含有ウレタン樹脂を用いて得られるものである請求項33記載の硬化性樹脂組成物。

37. ポリイソシアネート化合物(VI-B)が、ポリイソシアネート化合物にエポキシ樹脂を含有するものである請求項33記載の硬化性樹脂組成物。

38. 低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物(a)が、ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸エステルを用いて得られるものである請求項31～37のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

39. (i) アクリルポリオール樹脂(VI-A)とポリイソシアネート化合物(VI-B)との混合物を、水性媒体中に分散し、架橋させて得られた架橋粒子、又は

(ii) 少なくとも低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物(a)を含む重合性エチレン系不飽和化合物を、架橋したウレタン-尿素粒子を分散させた水中で重合して得られたウレタン-尿素/エチレン系樹脂複合型架橋粒子

のいずれかを、被膜形成性樹脂成分として含有することを特徴とする塗料。

40. 膜形成性樹脂成分として、粒子径が1μm以下で、かつ、架橋間平均分子量が300～2,000なる範囲内の架橋粒子を50重量%より多く含有することを特徴とする請求項39に記載の塗料。

4 1. 前記した架橋粒子が、100℃以下の造膜温度を有することを特徴とする請求項39又は40に記載の塗料。

4 2. 前記した被膜形成性樹脂成分中における、前記した架橋粒子の含有率が70重量%以上である請求項39～41のいずれかに記載の塗料。

4 3. 前記した被膜形成性樹脂成分として、架橋粒子と共に架橋剤を1～25重量%含有することを特徴とする請求項39～42のいずれかに記載の塗料。

4 4. 前記した被膜形成性樹脂成分として、さらに該架橋粒子以外の反応性基含有被膜形成性樹脂を含有することを特徴とする請求項39～43のいずれかに記載の塗料。

4 5. 前記した架橋粒子が、顔料を内包するものである請求項39～44のいずれかに記載の塗料。

4 6. 請求項1記載の一般式(1)で表される、ラクトン2連鎖以上( $n \geq 2$ )の単量体の割合が50% (GPC面積%) 未満の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物(a)を少なくとも重合成分に含んでなるアクリルポリオール樹脂(VII-A)2～50部と、アルコキシシリル基含有アクリル共重合体(VII-B)30～80部(但し、(VII-A)と(VII-B)の合計は100重量部である。)とからなる熱硬化性樹脂組成物。

4 7. アクリルポリオール樹脂(VII-A)が、さらに酸無水物基、エポキシ基、アミノ基及びカルボキシル基から選ばれた1種以上の基を有することを特徴とする請求項46記載の熱硬化性樹脂組成物。

4 8. アルコキシシリル基含有アクリル共重合体(VII-B)が、下記一般式(VII-3)で表わされる基を有することを特徴とする請求項46又は47に記載の熱硬化性樹脂組成物。



(式中、 $R^6$ は炭素数1～10のアルキル基、 $R^7$ 、 $R^8$ は水素原子または炭素数1

～10のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれた1価の炭化水素基、aは置換基の数で0、1または2の整数を示す。)

49. アルコキシシリル基含有アクリル共重合体(VII-B)が、さらに、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基およびカルボキシル基から選ばれた1種以上の基を有することを特徴とする請求項48に記載の熱硬化性樹脂組成物。

50. アルコキシシリル基含有アクリル共重合体(VII-B)の数平均分子量が1,000～30,000であることを特徴とする請求項48又は49に記載の熱硬化性樹脂組成物。

51. アルコキシシリル基含有アクリル共重合体(VII-B)が、重合性不飽和二重結合を有するアルコキシシリル基含有モノマー(VII-b)を重合成分として5～90重量%含むことを特徴とする請求項48～50のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

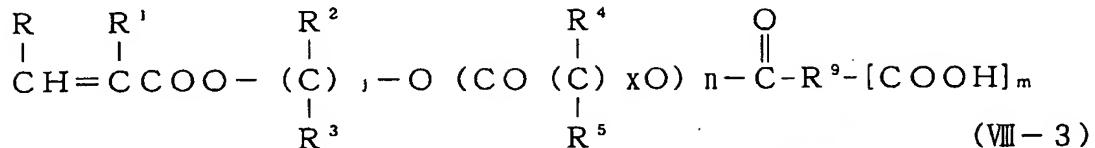
52. 請求項48～51の何れかに記載の熱硬化性樹脂組成物100重量部に対し、さらに硬化触媒(VII-C)を0.1～20重量部含有してなる熱硬化性樹脂組成物。

53. 硬化触媒(VII-C)が、有機スズ化合物、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルとアミンとの混合物もしくは反応物、飽和もしくは不飽和多価カルボン酸、飽和もしくは不飽和多価カルボン酸の酸無水物、反応性シリコン化合物、有機チタネート化合物、有機アルミニウム化合物またはこれらの混合物である請求項52に記載の熱硬化性樹脂組成物。

54. 請求項46～53のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を主成分とするトップコートクリア一塗料。

55. 請求項1記載の一般式(1)で表される、ラクトン2連鎖以上( $n \geq 2$ )の単量体の割合が50% (GPC面積%) 未満の低ラクトン変性ヒドロキシリアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物(a)と、下記一般式(VIII-2)で表されるカルボン酸又はその無水物(VIII-b)とを反応させることによる、下記一般式(VIII-3)で表されるカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステ

ル組成物 (a') の製造方法。



(式中、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は独立的に水素又はメチル基であり、jは2～6の整数であり、x n個のR<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は独立的に水素であるか、又は炭素原子1～12のアルキル基であり、xは4～7であり、nは0又は1以上の整数であり、組成物中のnの平均値は0.3～1.0未満である。またR<sup>9</sup>はカルボン酸の残基であり、mは1～3の整数を表す。)

5.6. 低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物(a)とカルボン酸又はその無水物(VIII-b)の反応を、40℃～160℃の範囲で行うことを特徴とする請求項5.5に記載のカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a')の製造方法。

5.7. 低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル組成物(a)とカルボン酸又はその無水物(VIII-b)の反応を、酸素存在下及び重合禁止剤の存在下に行うことを特徴とする請求項5.5又は5.6のいずれかに記載のカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a')の製造方法。

5.8. 低ラクトン変性ヒドロキシ(メタ)アクリル酸エステル組成物(a)1モルに対し、カルボン酸又はその無水物(VIII-b)を0.9～1.1モル比で反応させることを特徴とする請求項5.5～5.7のいずれかに記載のカルボキシル基含有低ラクトン変性アクリル酸エステル組成物(a')の製造方法。

5.9. 請求項5.5記載の一般式(VIII-3)で表され、ラクトン2連鎖以上(n≥2)の単量体の割合が50% (GPC面積%)未満のカルボキシル基含有低ラクトン変性ヒドロキシ(メタ)アクリル酸エステル組成物(a')を少なくとも重合

成分に含んでなるアクリルポリカルボン酸樹脂（A'）10～70部及びポリエポキシド（IX-B）10～80部からなる硬化性樹脂組成物。

60 カルボキシル基含有低ラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アクリル酸エステル組成物（a'）が、請求項1記載の一般式（1）で表されるラクトン2連鎖以上（ $n \geq 2$ ）の単量体の割合が50%（GPC面積%）未満の低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物と、請求項55記載の一般式（VIII-2）で表されるカルボン酸又はその無水物とを反応させて得られることを特徴とする請求項59記載の硬化性樹脂組成物。

61 カルボキシル基含有低ラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アクリル酸エステル組成物（a'）が、低ラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アクリル酸エステル組成物（a）1モルに対し、カルボン酸又はその無水物を0.9～1.1モル比で反応させてなることを特徴とする請求項60に記載の硬化性樹脂組成物。

62 アクリルポリカルボン酸樹脂（A'）が、カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー5～80重量%、但し、アクリルポリカルボン酸樹脂（A'）中のカルボキシル基含有低ラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アクリル酸エステル組成物（a'）の比率は5～50重量%である、

及びカルボキシル基を有しないエチレン性不飽和モノマー20～95重量%とかなり、

1分子中に平均2個以上のカルボキシル基を有し、酸価5～300mgKOH/g-solidおよび数平均分子量500～8000を有する共重合物であることを特徴とする請求項59～61のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

63 アクリルポリカルボン酸樹脂（A'）の末端カルボキシル基が、熱及び／又は水によってカルボキシル基を遊離するブロック基によってブロックされたアクリルポリカルボン酸樹脂（b A'）であることを特徴とする請求項59～62のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

64 ポリエポキシド（IX-B）が、エポキシ当量50～700および数平均分子量200～10000を有するアクリルポリエポキシドであることを特徴とする請求項59

～63のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

65 前記ポリエポキシ(IX-B)が、

(i) 下記式(4)で示す構造を有する水酸基含有エチレン性不飽和モノマー5～70重量%、

(ii) エポキシ基含有エチレン性不飽和モノマー10～60重量%、及び  
必要に応じて加えられる(iii)エポキシ基を有しないエチレン性不飽和モノマー0～85重量%

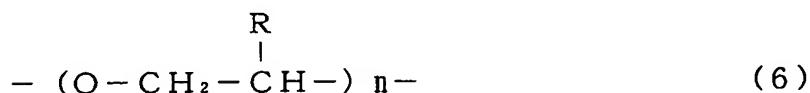
とを共重合することにより得られる、水酸基とエポキシ基とを有するポリエポキシドである請求項59～64のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。



[式中、Rは水素原子またはメチル基であり、Xは、下記式(5)



(式中、Yは炭素数2～8の直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン基であり、mは3～7の整数であり、qは0～4の整数である。)で示す有機鎖、または、下記式(6)



(式中、Rは水素原子またはメチル基であり、nは2～50の整数である。)で示す有機鎖である。]

66 抗酸化剤(IX-C)0.1～10重量部を更に含有する請求項59～65のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

67 酸価30～350mg-KOH/g-solidのポリエステルポリカルボン酸(IX-D)5～70重量部を更に含有する請求項59～66のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

68 架橋樹脂粒子(IX-E)0.1～10重量部をさらに含有する請求項5

9～67のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

69 請求項59～68のいずれか記載の硬化性樹脂組成物をバインダー成分として含有するクリア塗料組成物。

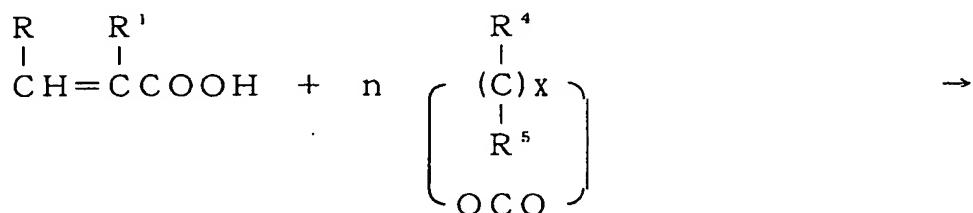
70 下塗りまたは中塗りした基板上に水系または溶剤系ベース塗料を塗布する工程；ベース塗膜を硬化させずに、この上に、請求項69記載のクリア塗料組成物を塗布する工程；および加熱することにより、ベース塗膜とクリア塗膜とを硬化させる工程；

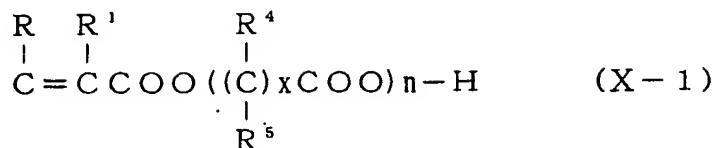
を包含する塗装方法。

71 カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーに対して、ラクトンを開環重合させて得られる、ラクトン2連鎖以上( $n \geq 2$ )のモノマーの割合が50% (GPC面積%) 未満である低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物。

72 カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーが、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、 $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、 $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシエチルマレイン酸、 $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシエチルタル酸、マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル(アルキル基の炭素数1～12)、テトラヒドロタル酸、及びこれらの酸無水物からなる群から選ばれた1種以上である請求項71に記載の低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物。

73 カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーが(メタ)アクリル酸であり、下記式(X-1)で表される反応により得られる請求項72に記載の低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物。





(式中、R及びR'は独立的に水素又はメチル基であり、x n個のR<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は独立的に水素であるか、又は炭素原子1～12のアルキル基であり、xは4～7であり、そしてn及び組成物中のnは0又は1以上の整数であり、組成物中のnの平均値は0.3以上、1.0未満である。)

74 ラクトンモノマーが、ε-カプロラクトン及び/又はバレロラクトンである請求項71～73のいずれかに記載の低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物。

75 ラクトン2連鎖以上(n≥2)の低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマーの割合が40重量% (GPC面積%) 未満であることを特徴とする請求項71～74のいずれかに記載の低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物。

76 残留ラクトンの含有量が0～10重量%である請求項71～75のいずれかに記載の低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物。

77 残留カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーの含有量が20重量%よりも多く、50重量%までである請求項71～76のいずれかに記載の低ラクトン変性ポリエステル不飽和単量体組成物。

78 カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーのジエステル副生物の含有量が2重量%又はそれ以下である請求項71～77のいずれかに記載の低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物。

79 ミカエル付加、アクリル重合、エステル交換又はその他の副反応から得られる副生物の含有量が10重量%以下である請求項71～78のいずれかに記載の低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物。

80 閉環重合に使用される触媒が仕込み総量に対し1000重量ppmよりも少ない請求項71～79のいずれかに記載の低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物。

ノマー組成物。

8 1 開環重合に使用される（メタ）アクリル酸の重合抑制剤が仕込み総量に対し 1 重量% 以下である請求項 7 1 ~ 8 0 のいずれかに記載の低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物。

8 2 カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和モノマー 1 モルに対してラクトンを 0. 3 モルから 1. 0 モル未満を開環重合させ、ラクトン 2 連鎖以上 ( $n \geq 2$ ) の単量体の割合を 50 % (GPC面積%) 未満とする低ラクトン変性ポリエステル不飽和単量体組成物の製造方法。

8 3 酸性触媒が、ルイス酸又はブレンステッド酸であることを特徴とする請求項 8 2 に記載の低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物の製造方法。

8 4 請求項 7 1 ~ 8 1 のいずれかに記載の低ラクトン変性ポリエステル不飽和モノマー組成物を用いたアクリル樹脂。

8 5 カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体 1 モルに対してラクトンを 0. 3 モル以上、1. 0 モル未満を、触媒としてハロゲン化第一スズ、モノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート、オクタン酸第一スズ、ジブチルスズジラウレート、又はこれらの混合物を使用して、開環重合させた後、未反応のカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体を分離することを特徴とする低ラクトン変性ポリエステル不飽和単量体組成物の製造方法。

8 6 開環重合に使用される触媒が仕込み総量に対し 1 0 0 0 重量 ppm よりも少ない請求項 8 5 に記載の低ラクトン変性ポリエステル不飽和単量体組成物の製造方法。

10/559569

IAP9 Rec'd PCT/PTO 05 DEC 2005

Yukihisa Goto  
Yuko Mibu

**GOTO & CO.**  
PATENT ATTORNEYS  
Masuda Building, 202  
2-7-16 Higashitenma  
Kita-ku, Osaka-shi, OSAKA  
530-0044 JAPAN

Telephone: +81-6-6242-0320  
Facsimile: +81-6-6242-0321  
Email: goto-patent@nyc.odn.ne.jp  
<http://www17.ocn.ne.jp/~goto-pat/>

November 30, 2005

VIA AIRMAIL

Birch, Stewart, Kolasch & Birch, LLP  
8110 Gatehouse Road, Suite 100 East  
Falls Church, Virginia 22042-1248  
U.S.A.

Re: New U.S. Patent Application  
based on the International Application  
Masanobu NAKAMOTO et al.  
Deadline: December 6, 2005  
Our Ref.: FA03DC04PC(US)

Dear Sir/Madam,

We would like you to file the above-identified application with USPTO in accordance with the accompanied instructions and information sheet. Kindly please enter the U.S. national phase at your earliest convenience.

Enclosed herewith please find the documents listed below;

- a) Instructions and information sheet
- b) Two copies of English translation of the description, claims, abstract and drawings of the International Application (PCT/JP2004/008175) (one for your file)
- c) Electronic version of the description, claims and abstract
- d) International Search Report and four references cited therein
- e) Declaration and power of attorney
- f) Assignment.

Also, please note that the following is the documents cited in the specification for the IDS which is the same Japanese Patent Application cited in International Search Report.

- (i) Japanese Unexamined Patent Application Publication No. 60-67446

Birch, Stewart, Kolasch & Birch, LLP  
November 30, 2005  
Page 2 of 2

Please acknowledge the safe receipt of this letter by return facsimile.

Thank you for your attention in this matter. Should you need anything further  
please do not hesitate to contact our office.

Very truly yours,  
GOTO & CO.

Yukihisa Goto

YG/ky  
Enc: as stated above.

10/559569

IAP0 Rec'd PCT/PTO 05 DEC 2005

THE INSTRUCTIONS AND INFORMATION SHEET

OUR REFERENCE: FA03DC04PC(US)

APPLICATION FOR: Patent

TITLE: METHOD FOR PRODUCING UNSATURATED LACTONE POLYESTER MONOMER HAVING TERMINAL CARBOXYL GROUP

ASSIGNEE(S): DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.  
of 1, Teppo-cho, Sakai-shi, OSAKA 590-8501 JAPAN

INVENTOR(S): Masanobu NAKAMOTO of 8-37, Nishimi 5-chome,  
Iwakuni-shi, Yamaguchi 741-0061 JAPAN  
Masaaki ITO of Suishinryo 401, 4-1, Kuba 4-chome,  
Otake-shi, Hiroshima 739-0651 JAPAN

APPLICATION NUMBER: INTERNATIONAL  
PCT/ JP2004/008175  
Filed on June 4, 2004

PRIORITY(IES): Japanese Patent Application No. 2003-194609  
Filed on June 6, 2003

TO BE FILED BY: December 6, 2005